

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 2 月 2 7 日

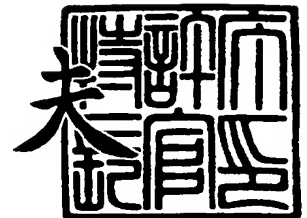
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 0 5 1 7 3 5
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 5 1 7 3 5]

出 願 人
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社

2 0 0 3 年 9 月 2 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 A000300967

【提出日】 平成15年 2月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03C 7/20

【発明の名称】 カラー画像形成方法

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 阿部 隆二

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100058479

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴江 武彦

【電話番号】 03-3502-3181

【選任した代理人】

【識別番号】 100091351

【弁理士】

【氏名又は名称】 河野 哲

【選任した代理人】

【識別番号】 100088683

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 誠

【選任した代理人】

【識別番号】 100108855

【弁理士】

【氏名又は名称】 蔵田 昌俊

【選任した代理人】

【識別番号】 100075672

【弁理士】

【氏名又は名称】 峰 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100109830

【弁理士】

【氏名又は名称】 福原 淑弘

【選任した代理人】

【識別番号】 100084618

【弁理士】

【氏名又は名称】 村松 貞男

【選任した代理人】

【識別番号】 100092196

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 良郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011567

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800696

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カラー画像形成方法

【特許請求の範囲】

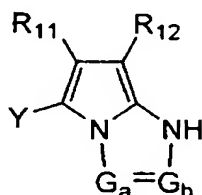
【請求項 1】 オリジナル画像を形成し、形成したオリジナル画像を、透過または反射支持体上にイエローカップラーを含む青感性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタカップラーを含む緑感性ハロゲン化銀乳剤層、及びシアンカップラーを含む赤感性ハロゲン化銀乳剤層を各々少なくとも 1 層有するカラー感光材料に複製するカラー画像形成方法において、形成したオリジナル画像が下記一般式 (CC-1) で表される化合物のうちから選ばれるシアンカップラーから形成された色素を含み、複製に用いるカラー感光材料の赤感性ハロゲン化銀乳剤層に関し、各濃度における分光感度分布の最高感度波長 $\lambda_{max}(D)$ が、

$$630\text{ nm} \leq \lambda_{max}(D) \leq 670\text{ nm}$$

であることを特徴とするカラー画像形成方法。

【化 1】

一般式 (CC-1)



一般式 (CC-1) 中、 G_a は $-C(R_{13})=$ もしくは $-N=$ を表し、 G_a が $-N=$ を表すとき、 G_b は $-C(R_{13})=$ を表し、 G_a が $-C(R_{13})=$ を表すとき、 G_b は $-N=$ を表す。 R_{11} 及び R_{12} は、それぞれハメットの置換基定数 σ_p 値が 0.20 以上 1.0 以下の電子吸引性基を表す。 R_{13} は置換基を表す。 Y は、水素原子または芳香族第 1 級アミンカラー現像主薬の酸化体とのカップリング反応により離脱可能な基を表す。

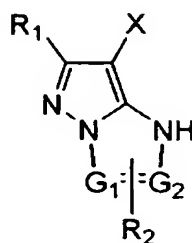
【請求項 2】 複製に用いるカラー感光材料が、前記一般式 (CC-1) で表される化合物のうちから選ばれるシアンカップラーを含むことを特徴とする請求項 1 に記載のカラー画像形成方法。

【請求項 3】 複製に用いるカラー感光材料が、下記一般式 (MC-1) で表される化合物のうちから選ばれるマゼンタカップラーを含むことを特徴とする請

求項 1 または 2 に記載のカラー画像形成方法。

【化 2】

一般式 (MC-1)

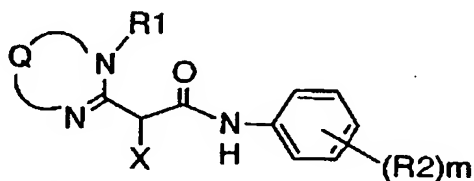


一般式 (MC-1) の式中、 R_1 は水素原子または置換基を表し、 G_1 、 G_2 はいずれか一方が炭素原子、もう一方が窒素原子を表し、 R_2 は置換基を表し、 G_1 、 G_2 のうち炭素原子であるほうに置換する。 R_1 または R_2 は更に置換基を有していても良く、また R_1 、 R_2 を介して一般式 (MC-1) の多量体を形成していても良く、 R_1 または R_2 を介して高分子鎖に結合していても良い。 X は、水素原子または芳香族第 1 級アミンカラー現像主薬の酸化体とのカップリング反応により離脱可能な基を表す。

【請求項 4】 複製に用いるカラー感光材料が、下記一般式 (YC-1) で表される化合物のうちから選ばれるイエローカップラーを含むことを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載のカラー画像形成方法。

【化 3】

一般式 (YC-1)



式中、 Q は $-N=C-N(R_1)-$ とともに 5～7 員環を形成する非金属原子群を表す。 R_1 は置換基を表す。 R_2 は置換基を表す。 m は 0 以上 5 以下の整数を表す。 m が 2 以上のとき複数の R_2 はそれぞれ同じでも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。 X は水素原子または現像主薬酸化体とのカップリング反応により離脱可能な基を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、カラー画像形成方法に関し、更に詳しくは、彩度および階調再現性が向上した複製カラー画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

今日広く普及しているカラー写真は撮影に供するためのカラーネガティブフィルム、カラーリバーサルフィルムやカラーインスタントフィルム等と、それらに記録された画像をプリントし、観賞に供するためのカラーペーパー、リバーサルペーパーやディスプレイフィルム等に大別することができる。撮影材料の中でも、カラーリバーサルフィルムやインスタントフィルム等のポジ型感光材料は、撮影材料であるとともに観賞にも供することができる両用材料である。撮影専用材料においては対応するプリント材料がなければ観賞できないためプリント材料が必須であるが、両用材料においても、貴重な原画を保存したり、印刷原稿として加工する場合など原画を傷つけない場合、また大きく伸ばすとか複数枚用いたいようなニーズに対しプリント材料（複製材料）が必要となる。

【0003】

この場合のプリント材料は2種類に大別することができる。反射支持体を用い反射光で観賞するためのカラーリバーサルペーパーやカラーオートポジペーパー、透明支持体や半透明支持体を用い、透過光や投影して観賞するためのカラーデュープリケイティングフィルムやディスプレイフィルムが代表的な例である。中でもカラーデュープリケイティングフィルムは原画を横に並べて同時に透過光で観察できるため、原画（オリジナル）と全く同等な画質が要求される。更に、このフィルムは印刷の原稿として使用されるとか、ストックフォトとして長期に保存に使用されるなど、実用的にも原画と同じ複製が得られることが望まれている。ところが現実には、感光材料の性能、プリンター機器の性能やプリントの技術等の問題のため、全く同じ画質を再現するということは非常に難しい。

【0004】

カラー画像の画質は、主として階調再現性、色再現性、画質再現性（粒状度お

よび鮮鋭度) の3つの要素により決定される。これらの中でも、階調再現性は忠実再現を望まれるカラーデュープリケイティングフィルムにとって特に重要な項目である。

【0 0 0 5】

また、カラーデュープリケイティングフィルムにおいては、原画に対し彩度の低下、色の変化を引き起こすため、印刷等においてデュープフィルムを使用することは切り貼り・レタッチ等によりオリジナル画像が消滅してしまう場合以外の使用は極力避けるべきものとされてきており改良が望まれていた。カラーリバーサルペーパーにおいても、原画に対し彩度の低下、色の変化を引き起こすため改良が望まれていた。

【0 0 0 6】

これまで調子再現性について、原画（オリジナル）の調子を損なわない忠実再現を目指す試みがなされてきた（代表的な例として、非特許文献1参照。）これらの技術資料においては、原画に使用されているカラー写真感光材料とプリント用カラー写真感光材料の発色色素の色相が同一である場合と、異なる場合についてそれぞれの記載がなされている。しかしながら、これらの内容は色相が同一の場合と異なる場合とをそれぞれ単独で想定した理想的な議論であり、各々の場合を同時に満足するための技術・手法については何ら記載がなかった。

【0 0 0 7】

これらを解決する手段として各感色性層の分光感度の最高感度波長および特性曲線のポイントガンマを規定する方法が知られている（例えば特許文献1）。この方法は特に赤感層の分光感度に特別な工夫がなされているが、現在ではほとんど市場シェアを占めていない外型方式（処理液からカラーカップラーが供給される方式）をも対象にしており、内型方式（感光材料中にカラーカップラーを内臓する方式）が殆ど市場を占めている現状では調子再現が不十分なものになっている。

【0 0 0 8】

また、近年、好ましくない吸収が低減されたシアンカップラーやマゼンタカップラーが開発され、撮影用感光材料の色再現性を更に向上させる検討がなされている（例えば特許文献2）。また、撮影感光材料、及び複製感光材料の両者に好まし

くない吸収が低減された同じシアンカプラーや同じマゼンタカプラーを使用したカラー画像形成法も知られているが（例えば特許文献3）、この方法では良好な調子再現を得ることができず改良が望まれている。

【0009】

【非特許文献1】

R. M. エバンス著「プリンシプル・オブ・カラー・フォトグラフィー」(R. M. Evans, Principles of Color Photography) (1953年)

【特許文献1】

特開平9-222702号公報

【特許文献2】

特開2001-142181号公報

【特許文献3】

特開平9-222710号公報

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、彩度が向上し、階調再現性が向上した複製カラー画像を得ることにあり、特に透過型のカラー反転感光材料の忠実な複製画像を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者は以下の構成により、本発明の目的が達成されることを見出した。

【0012】

(1) オリジナル画像を形成し、形成したオリジナル画像を、透過または反射支持体上にイエローカプラーを含む青感性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタカプラーを含む緑感性ハロゲン化銀乳剤層、及びシアンカプラーを含む赤感性ハロゲン化銀乳剤層を各々少なくとも1層有するカラー感光材料に複製するカラー画像形成方法において、形成したオリジナル画像が下記一般式(CC-1)で表される化合物のうちから選ばれるシアンカプラーから形成された色素を含み、複製に

用いるカラー感光材料の赤感性ハロゲン化銀乳剤層に関し、各濃度における分光感度分布の最高感度波長 $\lambda_{\max} (D)$ が、

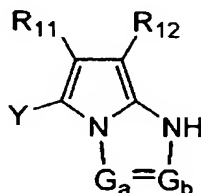
$$630 \text{ nm} \leq \lambda_{\max} (D) \leq 670 \text{ nm}$$

であることを特徴とするカラー画像形成方法。

【0013】

【化4】

一般式 (CC-1)



【0014】

一般式 (CC-1) 中、 G_a は $-C(R_{13})=$ もしくは $-N=$ を表し、 G_a が $-N=$ を表すとき、 G_b は $-C(R_{13})=$ を表し、 G_a が $-C(R_{13})=$ を表すとき、 G_b は $-N=$ を表す。 R_{11} 及び R_{12} は、それぞれハメットの置換基定数 σ_p 値が 0.20 以上 1.0 以下の電子吸引性基を表す。 R_{13} は置換基を表す。 Y は、水素原子または芳香族第 1 級アミンカラー現像主薬の酸化体とのカップリング反応により離脱可能な基を表す。

【0015】

(2) 複製に用いるカラー感光材料が、前記一般式 (CC-1) で表される化合物のうちから選ばれるシアンカップラーを含むことを特徴とする (1) に記載のカラー画像形成方法。

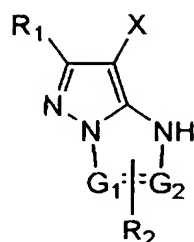
【0016】

(3) 複製に用いるカラー感光材料が、下記一般式 (MC-1) で表される化合物のうちから選ばれるマゼンタカップラーを含むことを特徴とする (1) または (2) に記載のカラー画像形成方法。

【0017】

【化5】

一般式 (MC-1)



【0018】

一般式 (MC-1) の式中、 R_1 は水素原子または置換基を表し、 G_1 、 G_2 はいずれか一方が炭素原子、もう一方が窒素原子を表し、 R_2 は置換基を表し、 G_1 、 G_2 のうち炭素原子であるほうに置換する。 R_1 または R_2 は更に置換基を有していても良く、また R_1 、 R_2 を介して一般式 (MC-1) の多量体を形成していても良く、 R_1 または R_2 を介して高分子鎖に結合していても良い。 X は、水素原子または芳香族第1級アミンカラー現像主薬の酸化体とのカップリング反応により離脱可能な基を表す。

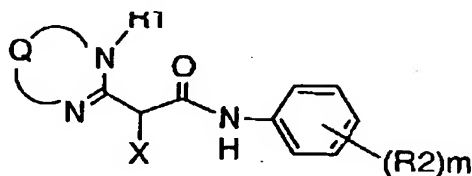
【0019】

(4) 複製に用いるカラー感光材料が、下記一般式 (YC-1) で表される化合物のうちから選ばれるイエローカプラーを含むことを特徴とする請求項1から3のいずれか一項に記載のカラー画像形成方法。

【0020】

【化6】

一般式 (YC-1)



【0021】

式中、 Q は $-N=C-N(R_1)-$ とともに5～7員環を形成する非金属原子群を表す。 R_1 は置換基を表す。 R_2 は置換基を表す。 m は0以上5以下の整数を表す。 m が2以上のとき複数の R_2 はそれぞれ同じでも異なってもよく、

互いに結合して環を形成してもよい。Xは水素原子または現像主薬酸化体とのカップリング反応により離脱可能な基を表す。

【0022】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に好ましく用いられるカップラーについて更に詳しく説明する。

先ず、一般式 (CC-1) のカップラーについて説明する。

【0023】

一般式 (CC-1) 中、 G_a は $-C(R_{13})=$ もしくは $-N=$ を表し、 G_a が $-N=$ を表すとき、 G_b は $-C(R_{13})=$ を表し、 G_a が $-C(R_{13})=$ を表すとき、 G_b は $-N=$ を表す。Yは水素原子又は芳香族第1級アミンカラー現像主薬の酸化体とのカップリング反応により離脱可能な基（以下、「離脱基」ともいう。）を表す。 R_{11} 及び R_{12} は、それぞれハメットの置換基定数 σ_p 値が0.20以上1.0以下の電子吸引性基を表す。 R_{13} は置換基を表す。

【0024】

R_{11} 及び R_{12} はいずれも0.20以上1.0以下の電子吸引性基であるが、 R_{11} と R_{12} の σ_p 値の和が0.65以上である事が望ましい。本発明のカップラーはこのような強い電子吸引性基の導入によりシアンカップラーとして優れた性能を有するものである。 R_{11} と R_{12} の σ_p 値の和としては、好ましくは0.70以上であり、上限としては1.8程度である。

【0025】

本発明において R_{11} 及び R_{12} はハメットの置換基定数 σ_p 値（以下、単に σ_p 値という）が0.20以上1.0以下の電子吸引性基である。好ましくは、 σ_p 値が0.30以上0.8以下の電子吸引性基である。

【0026】

ハメット則はベンゼン誘導体の反応又は平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年にL. P. Hammettにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則によりもとめられた置換基定数には σ_p 値と σ_m 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に記載あるが、例えば、J. A. Dean編「Lange's Handbook of Chemistry」第12版、197

9 年 (Mc Graw -Hill) や「化学の領域増刊」、122 号、96～103 頁、1979 年 (南江堂) Chemical Reviews, 91 巻、165 頁～195 頁、1991 年に詳しい。本発明において R_{11} 及び R_{12} はハメットの置換基定数 σ_p 値により規定されるが、これらの成書に記載の文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなくその値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲内に含まれる限り包含されることは勿論である。

【0027】

σ_p 値が 0.20 以上 1.0 以下の電子吸引性基である R_{11} 及び R_{12} の具体例としては、アシル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、ジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基、ジアリールホスフィニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホニルオキシ基、アシルチオ基、スルファモイル基、チオシアネート基、チオカルボニル基、少なくとも 2 つ以上のハロゲン原子で置換されたアルキル基、少なくとも 2 つ以上のハロゲン原子で置換されたアルコキシ基、少なくとも 2 つ以上のハロゲン原子で置換されたアリールオキシ基、少なくとも 2 つ以上のハロゲン原子で置換されたアルキルアミノ基、少なくとも 2 つ以上のハロゲン原子で置換されたアルキルチオ基、 σ_p 0.20 以上の他の電子吸引性基で置換されたアリール基、複素環基、塩素原子、臭素原子、アゾ基、又はセレノシアネート基があげられる。これらの置換基のうち更に置換基を有することが可能な基は、後述する R_{13} で挙げるような置換基を更に有してもよい。

【0028】

尚、脂肪族オキシカルボニル基は、その脂肪族部位が直鎖状、分枝鎖状または環状でもよく、飽和でも不飽和結合を含んでいてもよい脂肪族部位であり、脂肪族オキシカルボニル基は、アルコキシカルボニル、シクロアルコキシカルボニル、アルケニルオキシカルボニル、アルキニルオキシカルボニル、シクロアルケニルオキシカルボニル等を含むものである。

【0029】

代表的な σ_p 値が 0.2 以上 1.0 以下の電子吸引性基の σ_p 値を挙げると、臭

素原子 (0. 2 3)、塩素原子 (0. 2 3)、シアノ基 (0. 6 6)、ニトロ基 (0. 7 8)、トリフルオロメチル基 (0. 5 4)、トリブロモメチル基 (0. 2 9)、トリクロロメチル基 (0. 3 3)、カルボキシ基 (0. 4 5)、アセチル基 (0. 5 0)、ベンゾイル基 (0. 4 3)、アセチルオキシ基 (0. 3 1)、トリフルオロメタンスルホニル基 (0. 9 2)、メタンスルホニル基 (0. 7 2)、ベンゼンスルホニル基 (0. 7 0)、メタンスルフィニル基 (0. 4 9)、カルバモイル基 (0. 3 6)、メトキシカルボニル基 (0. 4 5)、エトキシカルボニル基 (0. 4 5)、フェノキシカルボニル基 (0. 4 4)、ピラゾリル基 (0. 3 7)、メタンスルホニルオキシ基 (0. 3 6)、ジメトキシホスホリル基 (0. 6 0)、スルファモイル基 (0. 5 7) などである。

【0 0 3 0】

R₁₁として好ましくはシアノ基、脂肪族オキシカルボニル基 (炭素数 2 ~ 3 6 の直鎖または分岐鎖アルコキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、アルケニルオキシカルボニル基、アルキニルオキシカルボニル基、シクロアルコキシカルボニル基、シクロアルケニルオキシカルボニル基であり、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、オクタデシルオキシカルボニル、2-エチルヘキシロキシカルボニル、sec-ブチルオキシカルボニル、オレイルオキシカルボニル、ベンジルオキシカルボニル、プロパギルオキシカルボニル、シクロペンチルオキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニル、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルシクロヘキシルオキシカルボニル)、ジアルキルホスホノ基 (炭素数 2 ~ 3 6 のジアルキルホスホノ基であり、例えば、ジエチルホスホノ、ジメチルホスホノ)、アルキルもしくはアリールスルホニル基 (炭素数 1 ~ 3 6 のアルキルまたは炭素数 6 ~ 3 6 のアリールスルホニル基であり、例えばメタンスルホニル基、ブタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基)、フッ素化アルキル基 (炭素数 1 ~ 3 6 のフッ素化アルキル基であり、例えばトリフロロメチル) を表わす。R₁₁として特に好ましくはシアノ基、脂肪族オキシカルボニル基、フッ素化アルキル基であり、シアノ基が最も好ましい。

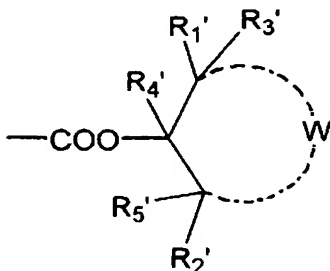
【0 0 3 1】

R_{12} として好ましくは、 R_{11} で挙げたような脂肪族オキシカルボニル基、カルバモイル基（炭素数1～36のカルバモイル基であり、例えば、ジフェニルカルバモイル、ジオクチルカルバモイル）、スルファモイル基（炭素数1～36のスルファモイル基であり、例えば、ジメチルスルファモイル、ジブチルスルファモイル）、 R_{11} で挙げたようなジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基（炭素数12～50のジアリールホスホノ基であり、例えばジフェニルホスホノ、ジ（*p*-トルイル）ホスホノ）を表わす。 R_{12} として特に好ましくは、下記一般式（Z）で表わされる、オキシカルボニル基である。

【0032】

【化7】

一般式 (Z)



【0033】

式中、 R_1' 、 R_2' は、脂肪族基を表わし、例えば炭素数1～36の、直鎖または分岐鎖アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基で、詳しくは、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*t*-ブチル、*t*-アミル、*t*-オクチル、トリデシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、ビニル、アリル、1-プロペニル、2-ペンテニルを表わす。 R_3' 、 R_4' 、 R_5' は、水素原子又は、脂肪族基を表わす。脂肪族基としては、先に R_1' 、 R_2' で挙げた基が挙げられる。 R_3' 、 R_4' 、 R_5' は好ましくは水素原子である。

【0034】

Wは、5～8員環を形成するのに必要な、非金属原子群を表わし、この環は置換されていてもよいし、飽和環であっても不飽和結合を有していてもよい。好ましい非金属原子としては、窒素原子、酸素原子、イオウ原子又は炭素原子が挙げ

られ、更に好ましくは、炭素原子である。

【0035】

Wで形成される環としては、例えばシクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロヘキセン環、ピペラジン環、オキサン環、チアン環等が挙げられ、これらの環は、後述するR₁₃で表わされるような置換基で置換されていてもよい。

【0036】

Wで形成される環として好ましくは置換されてもよいシクロヘキサン環であり、特に好ましくは、4位が炭素数1～36のアルキル基（後述のR₁₃で表わされるような置換基で置換されていてもよい）で置換されたシクロヘキサン環である。

【0037】

R₁₃は置換基を表わし、R₁₃の例としては、後述する一般式(MC-1)のR₂で例として挙げたものが挙げられる。

【0038】

これらの置換基のうち、好ましいR₁₃としてはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、ウレイド基、ウレタン基、アシルアミノ基を挙げることができる。

【0039】

Yは、水素原子若しくは、該カプラーが芳香族第一級アミンカラー現像主薬の酸化体と反応したとき、離脱可能な基を表わし、Yが離脱基を表わすとき例としては後述する一般式(MC-1)のXの説明に挙げたものが挙げられる。

【0040】

好ましいYは、水素原子、ハロゲン原子、アリールオキシ基、複素環アシルオキシ基、ジアルキルホスホノオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基又はカルバモイルオキシ基である。また、離脱基または離脱基から放出される化合物が更に芳香族第1級アミンカラー現像薬酸化体と反応する性質を有しているものも好ましい。例えば離脱基が非発色カプラー、ハイドロキノン誘導体、アミノフェノール誘導体、スル

ホンアミドフェノール誘導体などが挙げられる。本発明では水素原子、ハロゲン原子、カルバモイルオキシ基が好ましい。

【0041】

一般式 (CC-1) で表されるカプラーは、 R_{12} または R_{13} の基が一般式 (CC-1) で表されるカプラー残基を含有していて二量体以上の多量体を形成していたり、 R_{12} 又は R_{13} の基が高分子鎖を含有していて単重合体若しくは共重合体を形成していてもよい。高分子鎖を含有している単重合体若しくは共重合体とは一般式 (CC-1) で表されるカプラー残基を有する付加重合体エチレン型不飽和化合物の単独もしくは共重合体が典型例である。この場合、一般式 (CC-1) で表されるカプラー残基を有するシアン発色繰り返し単位は重合体中に 1 種類以上含有されていてもよく、共重合成分としてアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイン酸エステル類の如き芳香族一級アミン現像薬の酸化生成物とカップリングしない非発色性のエチレン型モノマーの 1 種または 1 種以上を含む共重合体であってもよい。高分子である場合、繰り返し単位数は 100 ~ 1000 が好ましい。

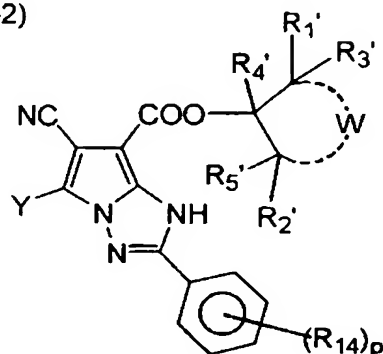
【0042】

一般式 (CC-1) で表されるシアンカプラーのうち、好ましいものとして、下記一般式 (CC-2) を挙げることが出来る。

【0043】

【化 8】

一般式 (CC-2)



【0044】

一般式 (CC-2) の式中、 R_{14} は水素原子以外の置換基を表し、 p は 1 から

5 の自然数を表し、 p が 2 以上であるとき複数の R_{14} は全て同じであっても異なっても良い。 R_1' 、 R_2' 、 R_3' 、 R_4' 、 R_5' は一般式 (CC-1) の R_{12} の説明であげた一般式 (Z) で定義したと同義である。 Y は一般式 (CC-1) におけるものと同義である。

【0045】

一般式 (CC-2) について説明する。 R_{14} で表される置換基は一般式 (CC-1) の R_{13} で挙げたものが例として挙げられるが、好ましくは塩素原子、フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基、ウレイド基、オキシカルボニルアミノ基、アミノカルボニルオキシ基、カルボキシル基、シアノ基、複素環基であり、 p が 2 以上であるとき少なくとも 1 つの R_{14} は総炭素数 6 以上 80 以下の置換基、特に総炭素数 6 以上 80 以下 (より好ましくは総炭素数 10 以上 60 以下) のアルキル基、アルコキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基、アミノカルボニルアミノ基、オキシカルボニルアミノ基、アミノカルボニルオキシ基であることが好ましい。また、 R_{14} が総炭素数 6 以上 80 以下の基である場合、置換位置は一般式 (CC-2) のフェニル基上でピロロトリアゾール部分に対して、メタまたはパラの位置が好ましく、より好ましくはメタ置換である。

【0046】

一般式 (CC-2) で表されるカプラーとして最も好ましいものは、 R_1' 、 R_2' が第 3 級アルキル基、 R_3' 、 R_4' 、 R_5' が水素原子、 W で形成される環がシクロヘキサン環であり、 p が 2 又は 3 で少なくとも 1 つの R_{14} が総炭素数 10 以上 60 以下のアルコキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基、アミノカルボニルアミノ基、オキシカルボニルアミノ基、アミノカルボニルオキシ基から選ばれる基のものである。その中でもフェニル基上でピロロトリアゾール部分に対しメタ位に置換しており、かつ該フェニル基上のピロロトリアゾール部分

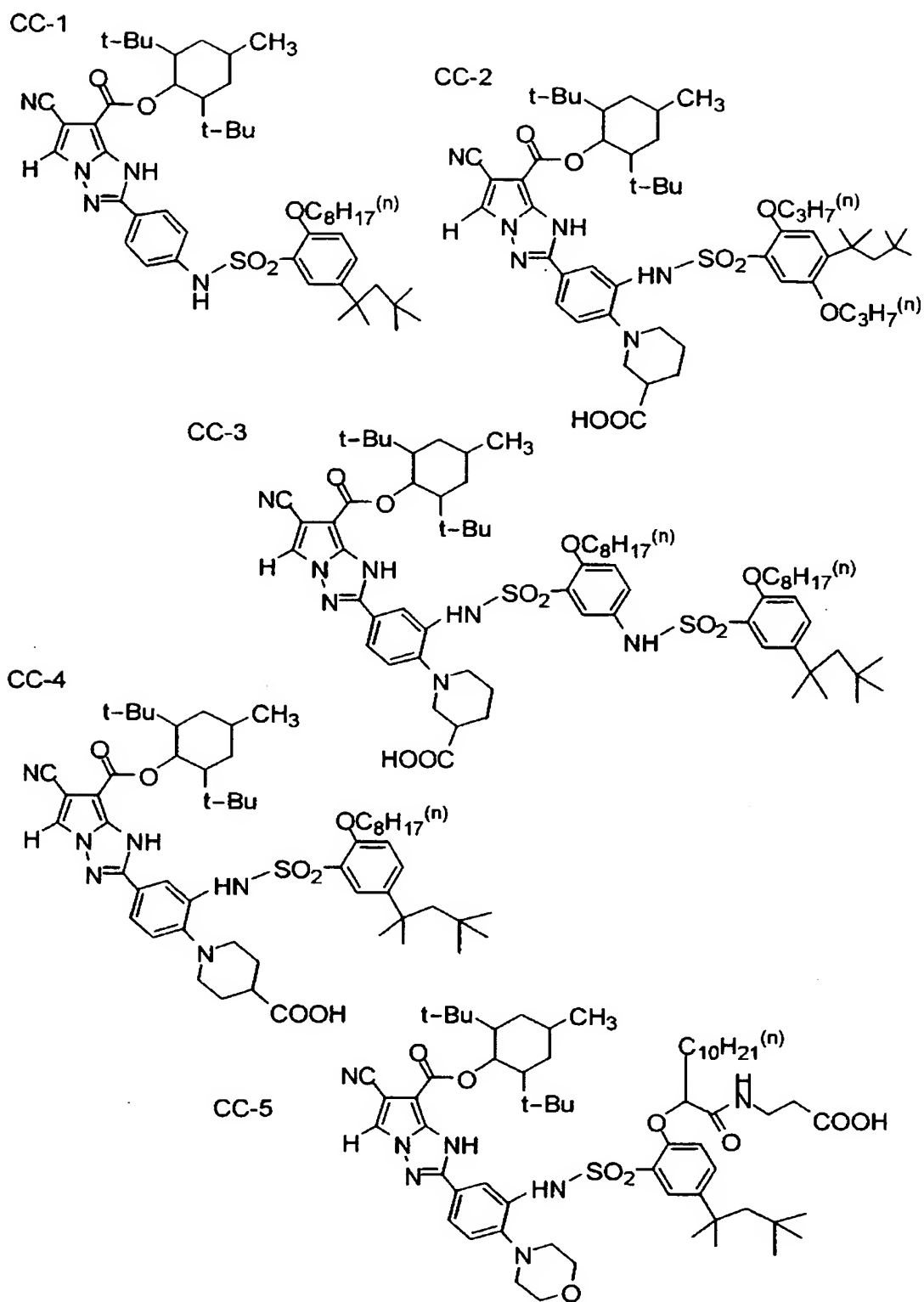
に対してパラ位にアルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基が置換しているものが好ましい。これらパラ位の置換基としてはアミノ基が最も好ましい。Yとしては、水素原子、ハロゲン原子、カルバモイルオキシ基が好ましい。

【0047】

以下に一般式(CC-1)のカプラーの具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

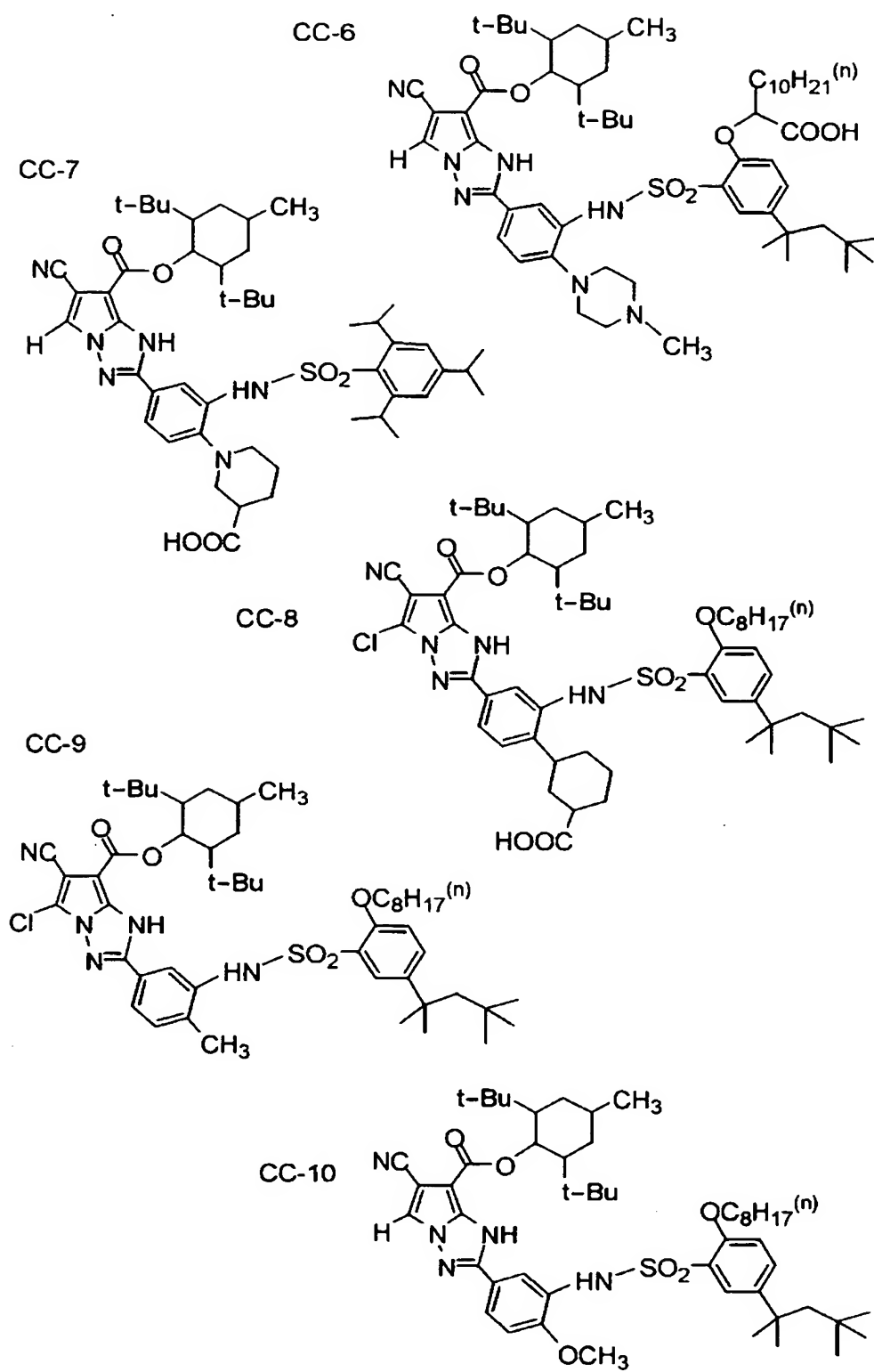
【0048】

【化9】



【 0 0 4 9 】

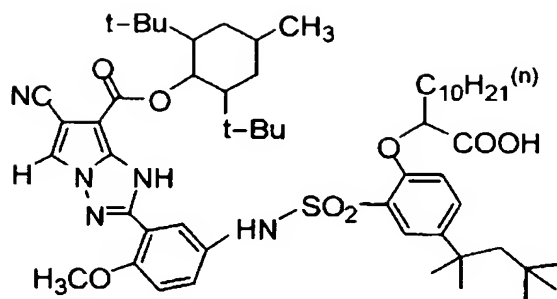
【化10】



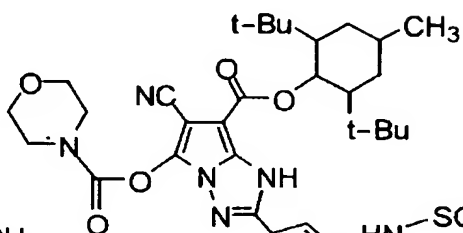
【0050】

【化11】

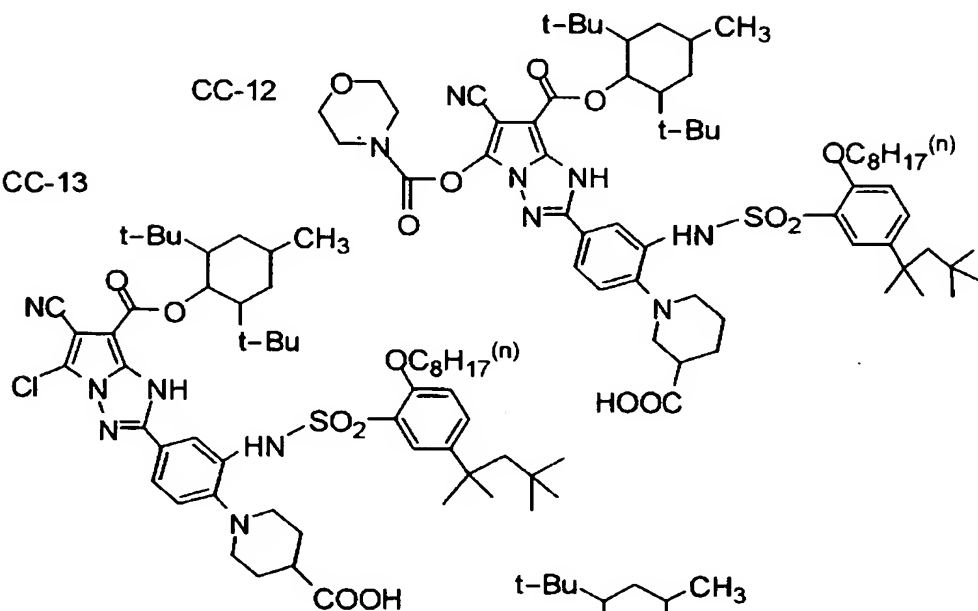
CC-11



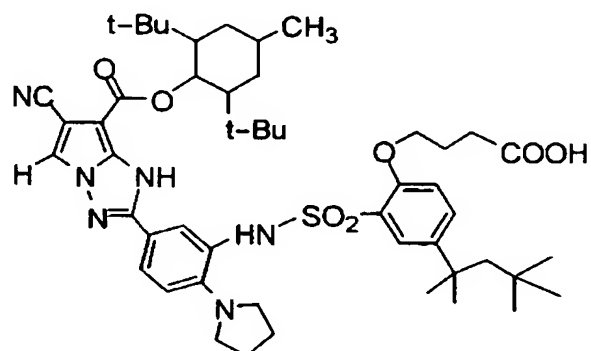
CC-12



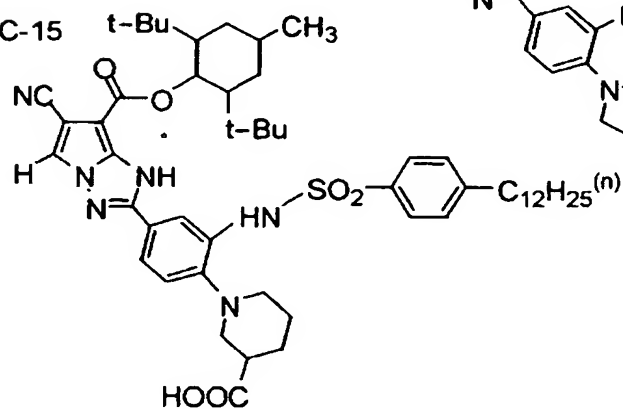
CC-13



CC-14



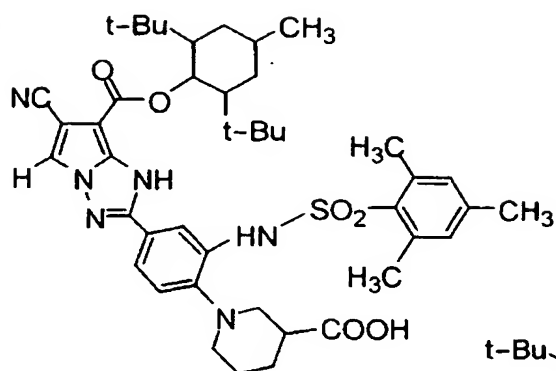
CC-15



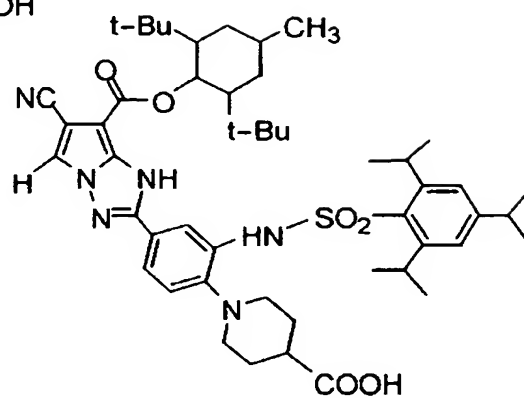
【0051】

【化12】

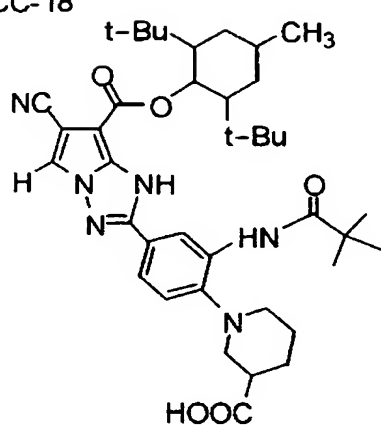
CC-16



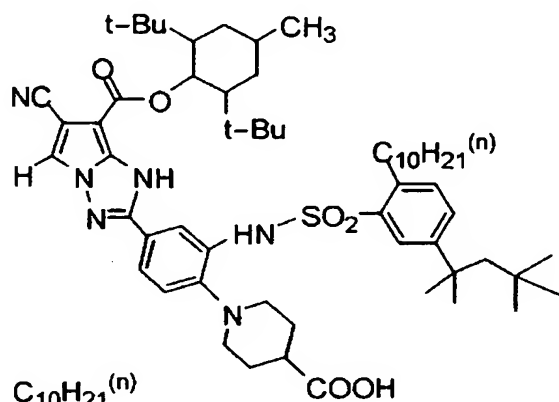
CC-17



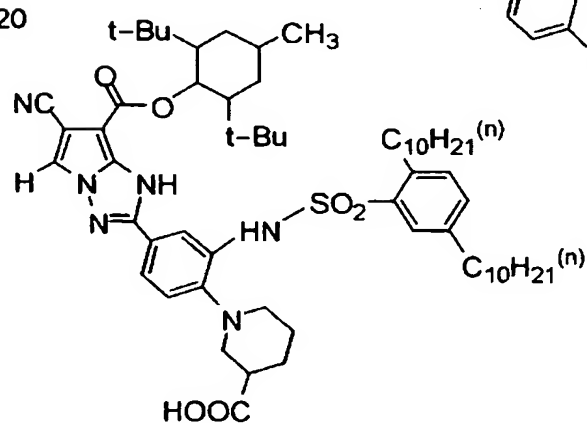
CC-18



CC-19

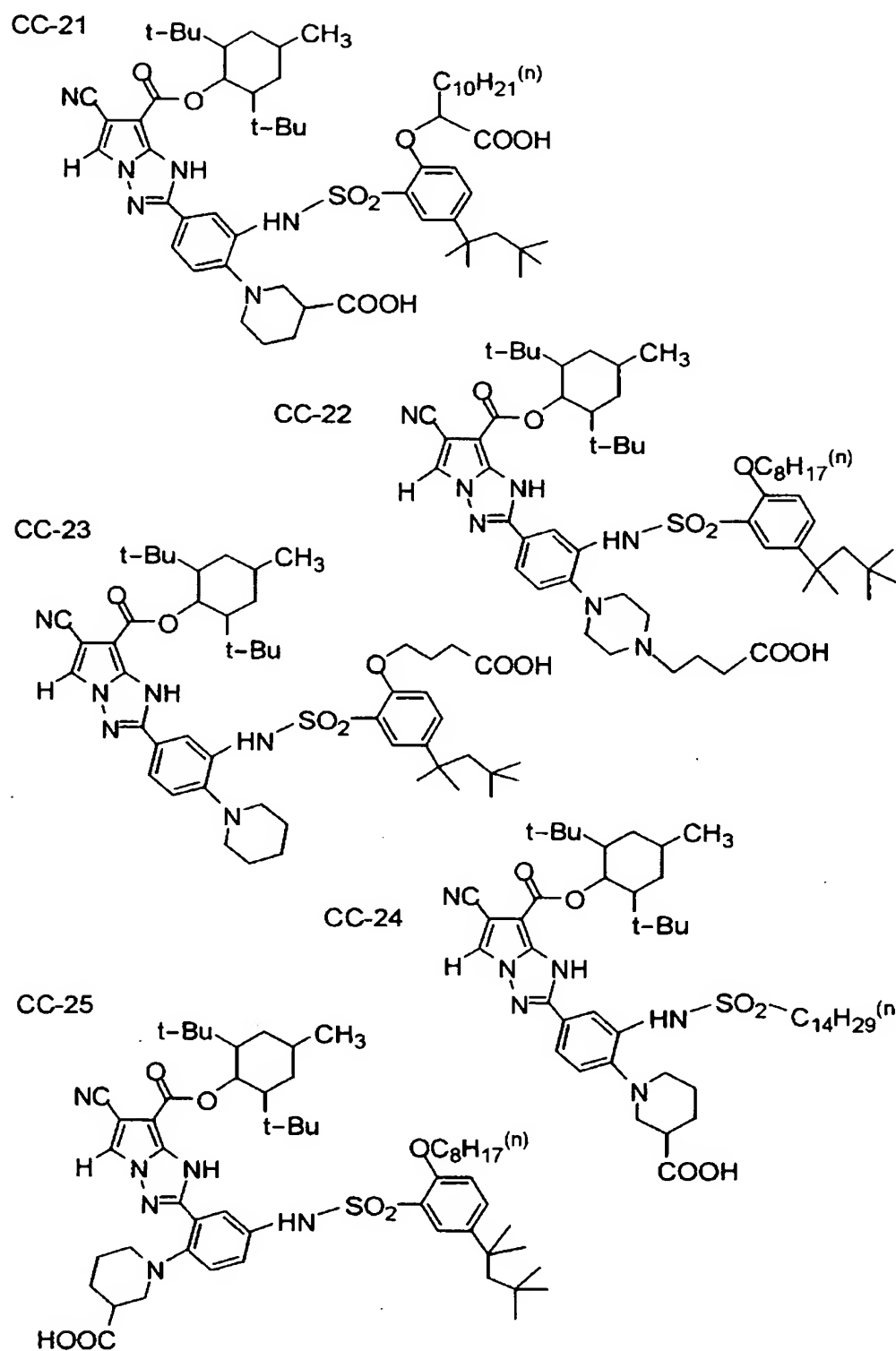


CC-20



【0052】

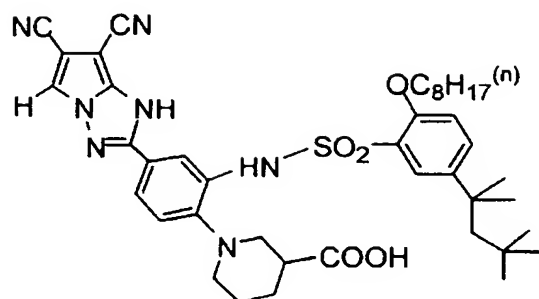
【化 13】



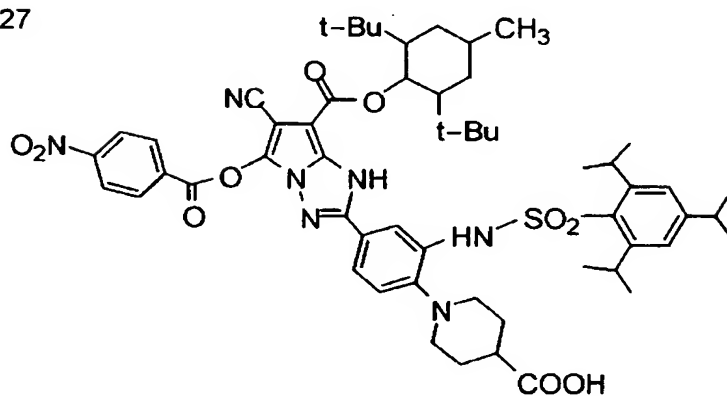
【0053】

【化 14】

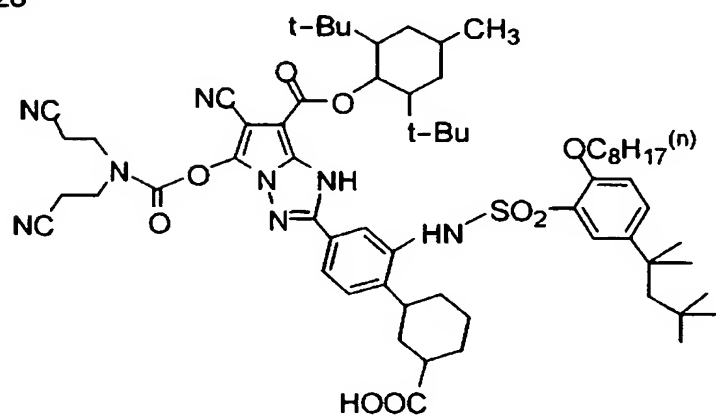
CC-26



CC-27

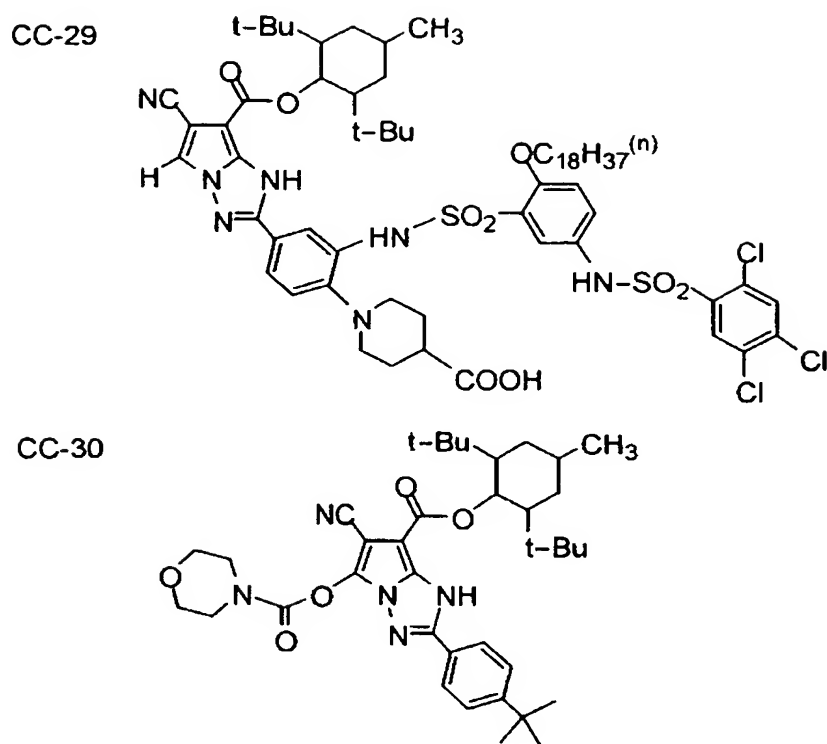


CC-28



【 0 0 5 4 】

【化15】



【0055】

本発明の一般式（CC-1）で表わされる化合物は、公知の方法、例えば J.C.S., 1961年、第518頁、J.C.S., 1962年、第5149頁、Angew. Chem., 第72巻、第956頁（1960年）、Berichte, 第97巻、第3436頁（1964年）等に記載の方法及びそれらに引用されている文献または類似の方法によって合成することができる。

【0056】

次に、本発明のマゼンタ画像形成色素について説明する。

一般式（MC-1）の式中、 R_1 は水素原子または置換基を表し、 G_1 、 G_2 はいずれか一方が炭素原子、もう一方が窒素原子を表し、 R_2 は置換基を表し、 G_1 、 G_2 のうち炭素原子であるほうに置換する。 R_1 または R_2 は更に置換基を有しても良く、また R_1 、 R_2 を介して一般式（MC-1）の多量体を形成していても良く、 R_1 または R_2 を介して高分子鎖に結合していても良い。 X は水素原子または離脱可能な基を表す。

【0057】

一般式 (MC-1) について説明する。式中 R_1 は水素原子、又は好ましくはアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、アリールチオ基、アルキルチオ基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、カルバモイルオキシ基、ヘテロ環チオ基から選ばれる置換基を表し、これらは置換基を有していても良い。

【0058】

R_1 の例としては、アルキル基 (例えば、メチル、エチル、イソプロピル、*t*-ブチル、*t*-アミル、アダマンチル、1-メチルシクロプロピル、*t*-オクチル、シクロヘキシル、2-メタンスルホニルエチル、3-(3-ペンタデシルフェノキシ) プロピル、3-{4-{2-[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ]} ドデカンアミド} フェニル} プロピル、2-エトキシトリデシル、トリフルオロメチル、シクロペンチル、3-(2, 4-ジ-*t*-アミルフェノキシ) プロピルなど)、アラルキル基 (例えば、ベンジル、4-メトキシベンジル、2-メトキシベンジルなど)、アリール基 (例えばフェニル、4-*t*-ブチルフェニル、2, 4-ジ-*t*-アミルフェニル、4-テトラデカンアミドフェニルなど)、アルコキシ基 (例えばメトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-ドデシルエトキシ、2-メタンスルホニルエトキシ、2-フェノキシエトキシなど)、アリールオキシ基 (例えばフェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-*t*-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、3-*t*-ブチルオキシカルバモイルフェノキシ、3-メトキシカルバモイルフェノキシ)、アミノ基 (アニリノ基を含む; 例えば、メチルアミノ、エチルアミノ、アニリノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、*t*-ブチルアミノ、2-メトキシアニリノ、3-アセチルアミノアニリノ、シクロヘキシルアミノなど)、アシルアミノ基 (例えばアセトアミド、ベンズアミド、テトラデカンアミド、2-(2, 4-ジ-*t*-アミルフェノキシ) ブタンアミド、4-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ) ブタンアミド、2-{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ} デカンアミド)、ウレイド基 (例えばフェニルウレイド、メチルウレイド、N, N-ジブチルウレイド)、アルキルチオ基 (例えばメチルチオ、オクチルチオ、テトラデシルチオ、2-フェノキシエチルチオ、3-フェノキシプロピルチオ、

3-(4-*t*-ブチルフェノキシ)プロピルチオ)、アリールチオ基(例えばフェニルチオ、2-ブトキシ-5-*t*-オクチルフェニルチオ、3-ペンタデシルフェニルチオ、2-カルボキシフェニルチオ、4-テトラデカンアミドフェニルチオ)、アルコキシカルボニルアミノ基(例えばメトキシカルボニルアミノ、テトラデシルオキシカルボニルアミノ)、カルバモイルオキシ基(例えば*N*-メチルカルバモイルオキシ、*N*-フェニルカルバモイルオキシ)、ヘテロ環チオ基(例えば2-ベンゾチアゾリルチオ、2,4-ジフェノキシ-1,3,5-トリアゾール-6-チオ、2-ピリジルチオ)が挙げられる。

【0059】

これらのうち、アルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基が好ましく、より好ましくは総炭素数3~15の第2級または第3級アルキル基であり、炭素数4~10の第3級アルキル基が最も好ましい。

【0060】

Xは水素原子または芳香族第1級アミン現像薬酸化体とのカップリング反応にて離脱可能な基を表す。離脱可能な基を詳しく述べればハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アルキルもしくはアリールスルホニルオキシ基、アシルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホンアミド基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルキル、アリールもしくはヘテロ環チオ基、カルバモイルアミノ基、カルバモイルオキシ基、5員もしくは6員の含窒素ヘテロ環基、イミド基、アリールアゾ基などがあり、これらの基は更にR₂で置換基として挙げた基で置換されていてもよい。

【0061】

さらに詳しくは、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子)、アルコキシ基(例えばエトキシ、ドデシルオキシ、メトキシエチルカルバモイルメトキシ、カルボキシプロピルオキシ、メチルスルホニルエトキシ、エトキシカルボニルメトキシ)、アリールオキシ基(例えば4-メチルフェノキシ、4-クロロフェノキシ、4-メトキシフェノキシ、4-カルボキシフェノキシ、4-メトキシカルボキシフェノキシ、4-カルバモイルフェノキシ、3-エトキシカ

ルボキシフェノキシ、3-アセチルアミノフェノキシ、2-カルボキシフェノキシ)、アシルオキシ基(例えばアセトキシ、テトラデカノイルオキシ、ベンゾイルオキシ)、アルキルもしくはアリールスルホニルオキシ基(例えばメタンスルホニルオキシ、トルエンスルホニルオキシ)、アシルアミノ基(例えばジクロルアセチルアミノ、ヘプタフルオロブチルアミノ)、アルキルもしくはアリールスルホンアミド基(例えばメタンスルホンアミド、トリフルオロメタンスルホンアミド、p-トルエンスルホニルアミド)、アルコキシカルボニルオキシ基(例えばエトキシカルボニルオキシ、ベンジルオキシカルボニルオキシ)、アリーロキシカルボニルオキシ基(例えばフェノキシカルボニルオキシ)、アルキル、アリールもしくはヘテロ環チオ基(例えばドデシルチオ、1-カルボキシドデシルチオ、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-tert-オクチルフェニルチオ、テトラゾリルチオ)、カルバモイルアミノ基(例えばN-メチルカルバモイルアミノ、N-フェニルカルバモイルアミノ)、カルバモイルオキシ基(例えば、N, N-ジメチルカルバモイルオキシ、N-フェニルカルバモイルオキシ、モルホリニルカルボニルオキシ、ピロリジニルカルボニルオキシ)、5員もしくは6員の含窒素ヘテロ環基(例えばイミダゾール、ピラゾリル、トリアゾリル、テトラゾリル、1, 2-ジヒドロ-2-オキソ-1-ピリジル)、イミド基(例えばスクシンイミド、ヒダントイニル)、アリールアゾ基(例えばフェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ)などである。Xは、これら以外に炭素原子を介して結合した離脱基としてアルデヒド類又はケトン類で4当量カップラーを縮合して得られるビス型カップラーの型を取る場合もある。

【0062】

好ましいXは、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルもしくはアリールチオ基、カップリング活性位に窒素原子で結合する5員もしくは6員の含窒素ヘテロ環基であり、特に水素原子、塩素原子、置換されていてもよいフェノキシ基が好ましい。

【0063】

G₁、G₂はいずれか一方が窒素原子であり、残る一方は炭素原子であり、炭素原子である方に一般式(MC-1)で示したR₂が置換する。

【0064】

R₂は置換基を表し、置換基としてはハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、アゾリル基が挙げられ、これらは置換基を有していても良い。

【0065】

さらに詳しくは、R₂で表される置換基の例としては、ハロゲン原子（例えば塩素原子、臭素原子）、アルキル基（例えば炭素数1～32の直鎖、または分岐鎖アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基で、詳しくは、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*t*-ブチル、トリデシル、2-メタンスルホニルエチル、3-（3-ペンタデシルフェノキシ）プロピル、3- {4- {2- [4-（4-ヒドロキシフェニル）スルホニル）フェノキシ]} ドデカンアミド} フェニル} プロピル、2-エトキシトリデシル、トリフルオロメチル、シクロペンチル、3-（2, 4-ジ-*t*-アミルフェノキシ）プロピル）、アリール基（例えばフェニル、4-*t*-ブチルフェニル、2, 4-ジ-*t*-アミルフェニル、4-テトラデカンアミドフェニル）、ヘテロ環基（例えば2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル）、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アミノ基、アルコキシ基（例えばメトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-ドデシルエトキシ、2-メタンスルホニルエトキシ）、アリールオキシ基（例えばフェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-*t*-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、3-*t*-ブチルオキシカルバモイルフェノキシ、3-メトキシカルバモイルフェノキシ）、アシルアミノ基（例えばアセトアミド、ベンズア

ミド、テトラデカンアミド、2-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブタンアミド、4-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブタンアミド、2-{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ}デカンアミド)、アルキルアミノ基(例えばメチルアミノ、ブチルアミノ、ドデシルアミノ、ジエチルアミノ、メチルブチルアミノ)、アニリノ基(例えばフェニルアミノ、2-クロロアニリノ、2-クロロ-5-テトラデカンアミノアニリノ、2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルアニリノ、N-アセチルアニリノ、2-クロロ-5-{ α -(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ドデカンアミド}アニリノ)、ウレイド基(例えばフェニルウレイド、メチルウレイド、N,N-ジブチルウレイド)、スルファモイルアミノ基(例えばN,N-ジプロピルスルファモイルアミノ、N-メチル-N-デシルスルファモイルアミノ)、アルキルチオ基(例えばメチルチオ、オクチルチオ、テトラデシルチオ、2-フェノキシエチルチオ、3-フェノキシプロピルチオ、3-(4-tert-ブチルフェノキシ)プロピルチオ)、アリールチオ基(例えばフェニルチオ、2-ブトキシ-5-tert-オクチルフェニルチオ、3-ペンタデシルフェニルチオ、2-カルボキシフェニルチオ、4-テトラデカンアミドフェニルチオ)、アルコキシカルボニルアミノ基(例えばメトキシカルボニルアミノ、テトラデシルオキシカルボニルアミノ)、スルホンアミド基(例えばメタンスルホンアミド、ヘキサデカンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド、オクタデカンスルホンアミド、2-メチルオキシ-5-tert-ブチルベンゼンスルホンアミド)、カルバモイル基(例えばN-エチルカルバモイル、N,N-ジブチルカルバモイル、N-(2-ドデシルオキシエチル)カルバモイル、N-メチル-N-ドデシルカルバモイル、N-(3-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)プロピル}カルバモイル)、スルファモイル基(例えばN-エチルスルファモイル、N,N-ジプロピルスルファモイル、N-(2-ドデシルオキシエチル)スルファモイル、N-エチル-N-ドデシルスルファモイル、N,N-ジエチルスルファモイル)、スルホニル基(例えばメタンスルホニル、オクタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル)、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、オクタデシル

オキシカルボニル)、ヘテロ環オキシ基(例えば1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ)、アゾ基(例えばフェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ、4-ピバロイルアミノフェニルアゾ、2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニルアゾ)、アシルオキシ基(例えばアセトキシ)、カルバモイルオキシ基(例えばN-メチルカルバモイルオキシ、N-フェニルカルバモイルオキシ)、シリルオキシ基(例えばトリメチルシリルオキシ、ジブチルメチルシリルオキシ)、アリールオキシカルボニルアミノ基(例えばフェノキシカルボニルアミノ)、イミド基(例えばN-スクシンイミド、N-フタルイミド、3-オクタデセニルスクシンイミド)、ヘテロ環チオ基(例えば2-ベンゾチアゾリルチオ、2,4-ジ-フェノキシ-1,3,5-トリアゾール-6-チオ、2-ピリジルチオ)、スルフィニル基(例えばドデカンスルフィニル、3-ペンタデシルフェニルスルフィニル、3-フェノキシプロピルスルフィニル)、ホスホニル基(例えばフェノキシホスホニル、オクチルオキシホスホニル、フェニルホスホニル)、アリールオキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル)、アシル基(例えばアセチル、3-フェニルプロパノイル、ベンゾイル、4-ドデシルオキシベンゾイル)、アゾリル基(例えばイミダゾリル、ピラゾリル、3-クロロピラゾール-1-イル、トリアゾール)が挙げられる。

【0066】

R₂で表される基が更に置換基を有することが可能な基は炭素原子、酸素原子、窒素原子又はイオウ原子で連結する有機置換基又はハロゲン原子を更に有してもよい。

【0067】

好ましいR₂としてはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アシルアミノ基を挙げることができ、更にR₂は炭素数6以上70以下のアルキル基またはアリール基を部分構造として含有する総炭素数6以上70以下の基であり、一般式(MC-1)のカプラーに不動性を付与していることが好ましい。ここで、「R₂がアルキル基またはアリール基を部分構造として含有する」との用語には、R₂により表される基を更に置換する基としてアルキル基またはアリール基が

結合している場合の他に、 R_2 自体がアルキル基またはアリール基であるものも含まれる。 R_2 以外の基についても同様である。

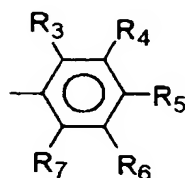
【0068】

一般式 (MC-1) のうち更に好ましいものとして R_2 が下記一般式 (BL-1) 乃至一般式 (BL-2) で表される置換基である化合物を挙げることが出来る。

【0069】

【化16】

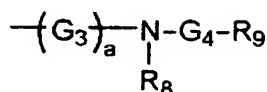
一般式 (BL-1)



【0070】

【化17】

一般式 (BL-2)



【0071】

一般式 (BL-1) の式中 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 は水素原子または置換基を表し、これらのうち少なくとも 1 つは総炭素数 4 以上 70 以下の、置換または無置換のアルキル基を部分構造として含む置換基、または総炭素数 6 以上 70 以下の、置換または無置換のアリール基を部分構造として含む置換基を表す。

【0072】

以下一般式 (BL-1) で表される基について説明する。 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 は各々独立に水素原子または置換基を表し、置換基である場合、置換基の例としては R_2 の項で挙げたものが挙げられる。 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 のうち少なくとも 1 つは総炭素数 4 以上 70 以下の、置換または無置換のアルキル基を部分構造として含む置換基、または総炭素数 6 以上 70 以下の置換または無置換のアリール基を部分構造として含む置換基であるが、好ましくは総炭素数 4 以上 (アリール基を含む場合 6 以上) 70 以下の、置換または無置換のアルキル基ま

たはアリール基を部分構造として含むアルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、ウレイド基、カルバモイル基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホニル基、スルホンアミド基、スルファモイル基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニル基およびアルキル基、アリール基である。中でも炭素数4以上70以下のアルキル基、および炭素数4以上70以下のアルキル基を部分構造として含むアルコキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基が好ましい。

【0073】

特にR₃が、またはR₄とR₆の2つが上記総炭素数4以上（アリール基を含む場合は6以上）70以下の、置換または無置換のアルキル基またはアリール基を部分構造として含む置換基であることが好ましい。

【0074】

一般式(BL-2)の式中G₃は置換または無置換のメチレン基を表し、aは1から3の整数を表し、R₈は水素原子またはアルキル基、アリール基を表し、G₄は-CO-または-SO₂-を表し、R₉は総炭素数6以上70以下の、置換または無置換のアルキル基またはアリール基を部分構造として含む置換基を表す。R₉が置換基を有する場合は置換基としてはR₂の項で挙げたものが挙げられる。aが2以上であるとき複数のG₃は全て同じであっても異なっても良い。好ましくは(G₃)_aで表される基が-CH₂-, -C₂H₄-, -C(CH₃)H-CH₂-, -C(CH₃)₂-CH₂-, -C(CH₃)₂-C(CH₃)H-, -C(CH₃)H-C(CH₃)H-, -C(CH₃)₂-C(CH₃)₂-, であり、R₈は水素原子、G₄は-CO-, -SO₂-であり、R₉は総炭素数10以上70以下の、置換または無置換のアルキル基またはアリール基である。

【0075】

一般式(MC-1)で表される化合物のうち、G₁が窒素原子でG₂が炭素原子でありXが水素原子である場合には、R₁が第3級アルキル基で、R₂が一般式(BL-1)で表される基であり、R₄、R₆が総炭素数4以上70以下の置換または無置換のアルキル基または炭素数6以上70以下の置換または無置換のアリール基により置換されたアシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、

スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニル基から選ばれる基であることが好ましい。

【0076】

一般式 (MC-1) で表される化合物のうち G_1 が炭素原子で G_2 が窒素原子であり X が水素原子である場合は、 R_1 が第3級アルキル基で、 R_2 が一般式 (BL-1) または一般式 (BL-2) で表される基であることが好ましく、特に好ましくは R_2 は一般式 (BL-2) で表される基である。

【0077】

一般式 (MC-1) で表される化合物のうち、 G_1 が窒素原子で G_2 が炭素原子であり X が水素原子以外の離脱基である場合には、 R_1 が第3級アルキル基で、 R_2 が一般式 (BL-1) で表される基であり、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 の少なくとも1つが総炭素数4以上70以下の置換または無置換のアルキル基または炭素数6以上70以下の置換または無置換のアリール基により置換されたアシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニル基から選ばれる基であり、 X が塩素原子であることが好ましい。

一般式 (MC-1) で表される化合物のうち G_1 が炭素原子で G_2 が窒素原子であり X が水素原子以外の置換基である場合は、 R_1 が第3級アルキル基で、 R_2 が一般式 (BL-1) または一般式 (BL-2) で表される基であることが好ましく、特に好ましくは R_2 は一般式 (BL-2) で表される基である。

【0078】

本発明では G_1 が炭素原子で、 G_2 が窒素原子、 R_1 が第3級アルキル基で、 R_2 が一般式 (BL-2) で表され、かつ一般式 (BL-2) において G_4 が $-SO_2-$ 、 R_9 が炭素数6以上50以下のアルキル基を含む基を置換基として少なくとも1つ有するフェニル基、 a が1または2であるものが好ましく、 X は水素原子または塩素原子、置換フェニルオキシ基であるものが特に好ましい。

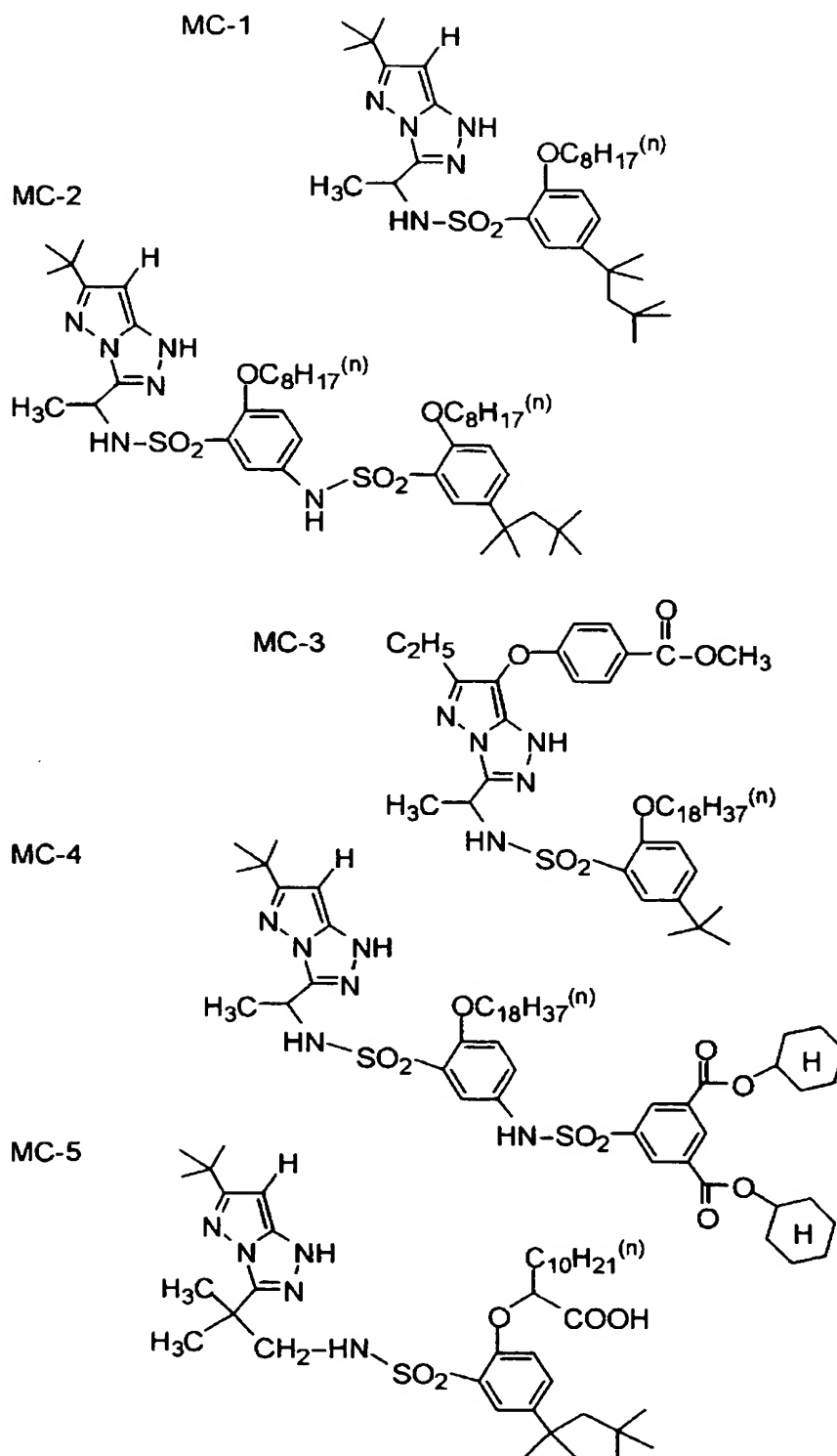
【0079】

以下一般式 (MC-1) の具体的な化合物例を示すが本発明はこれら具体例に

限定されない。

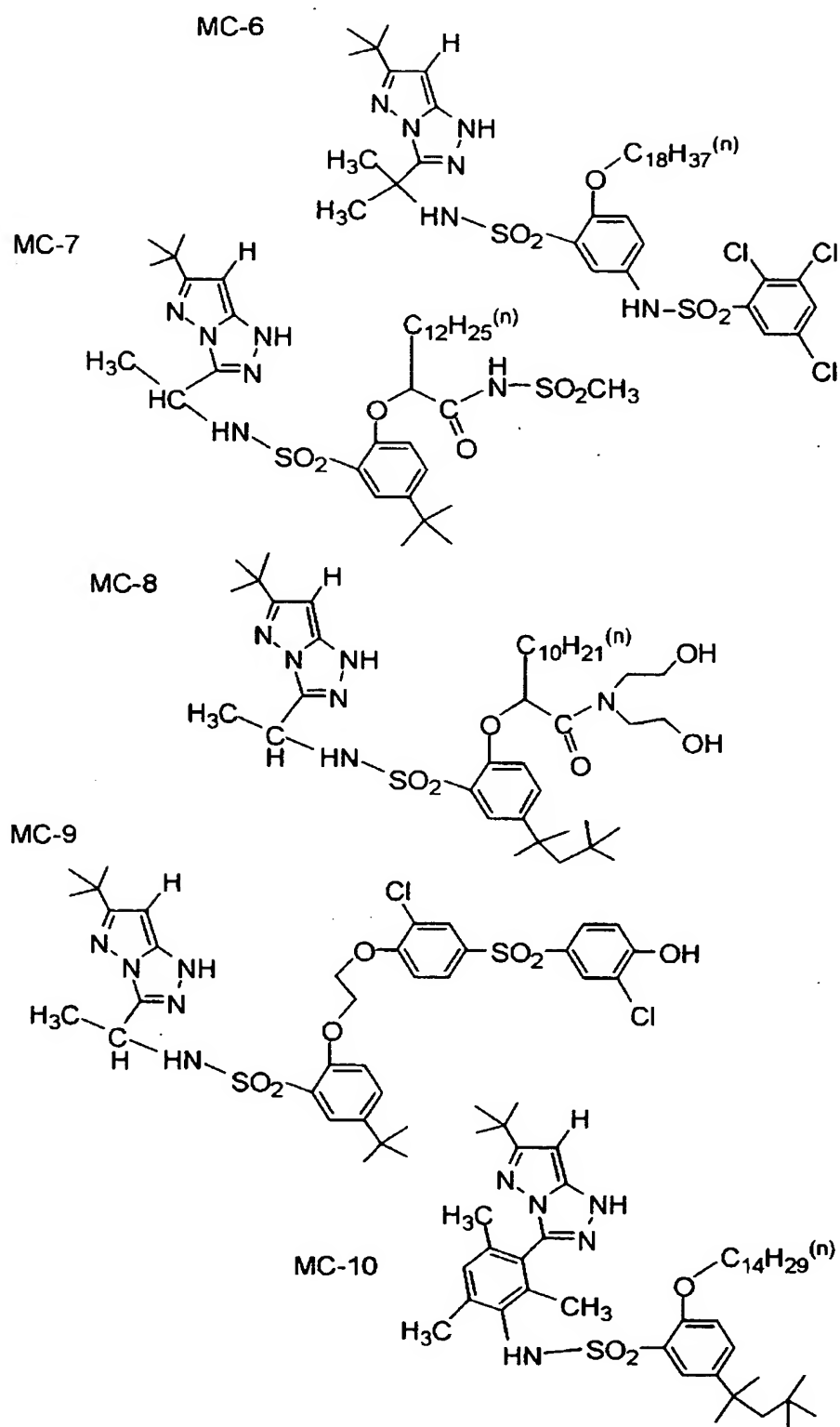
【0080】

【化18】



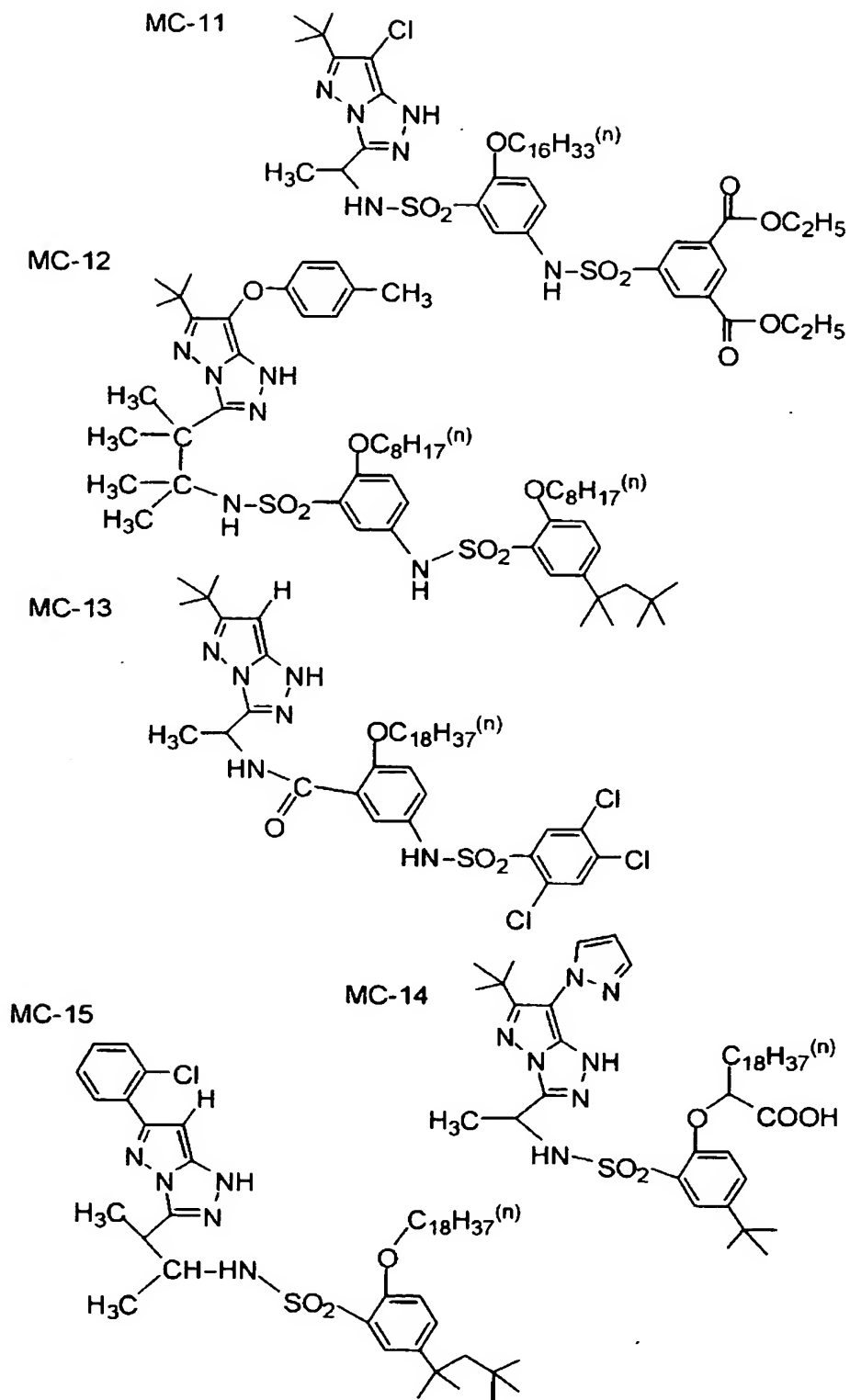
【0081】

【化19】



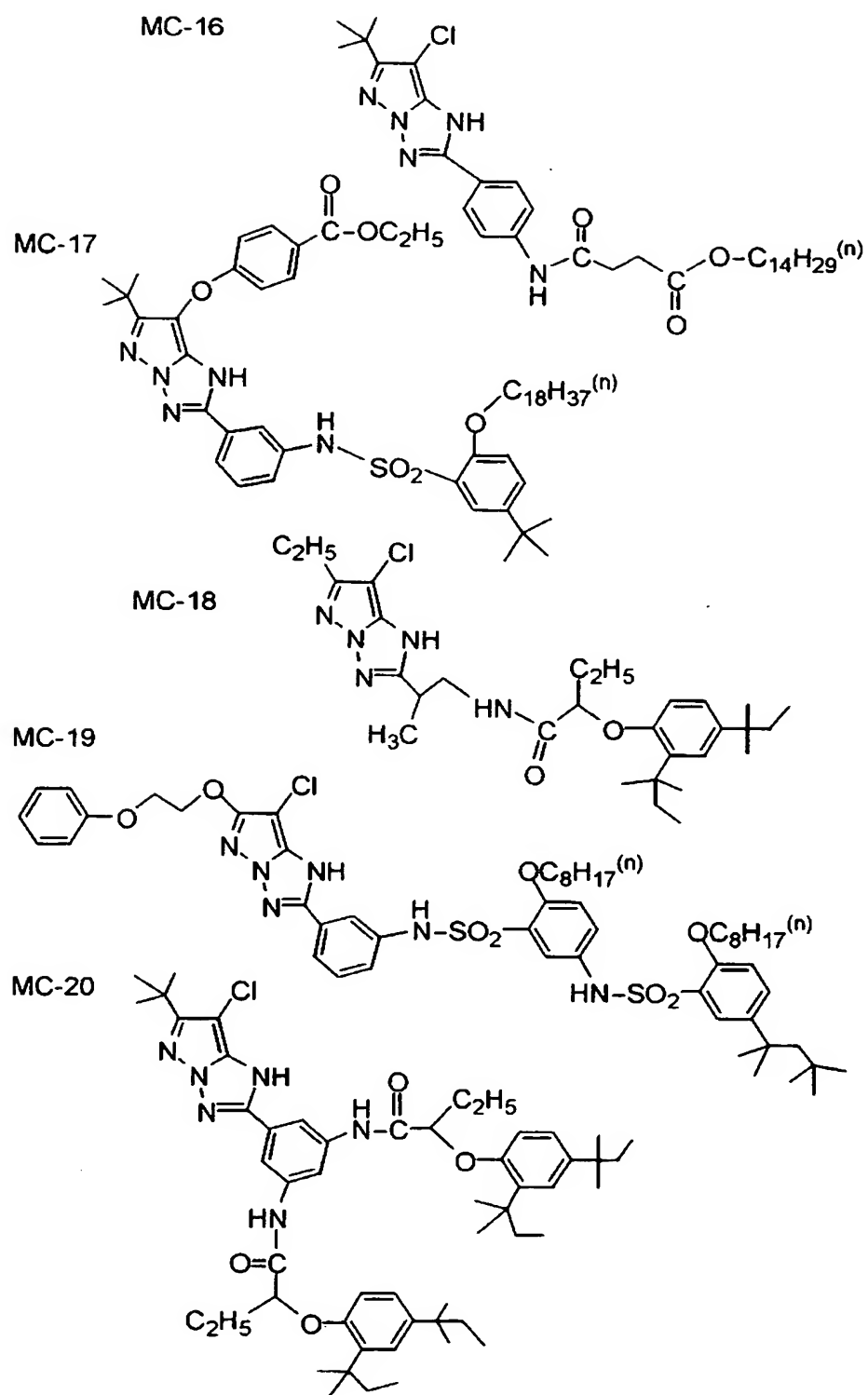
【0082】

【化 20】



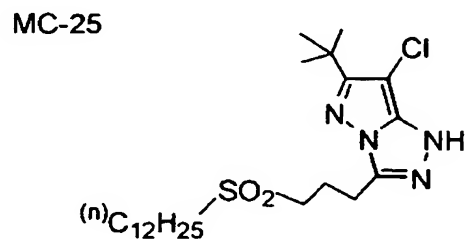
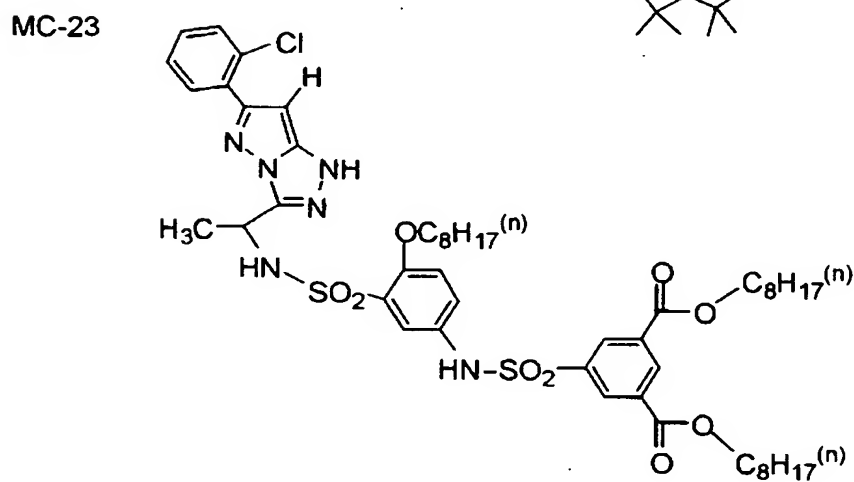
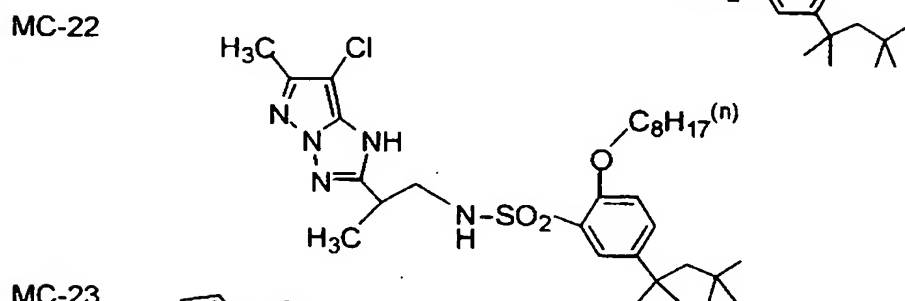
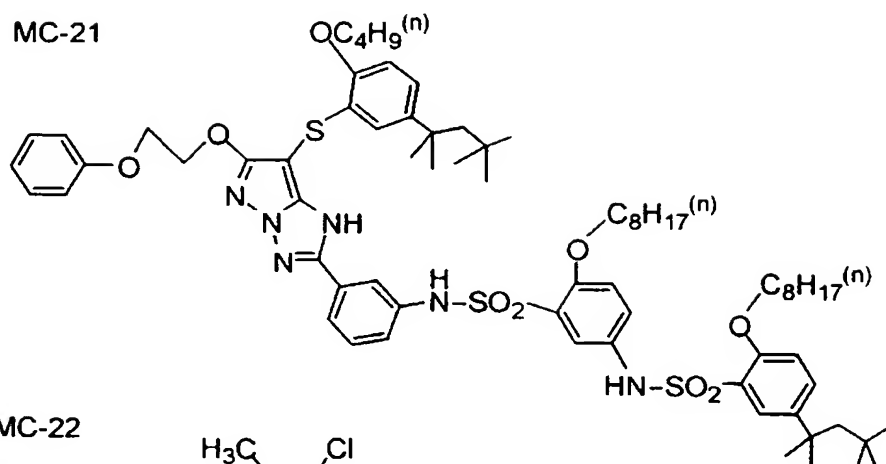
【0083】

【化 21】



【0084】

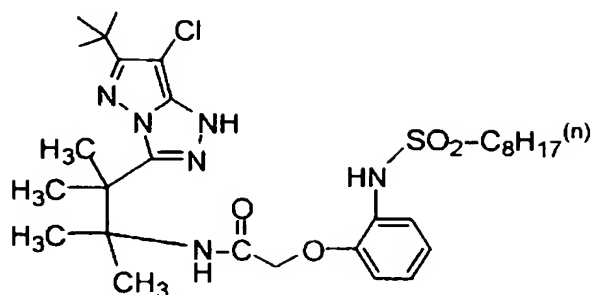
【化 2 2】



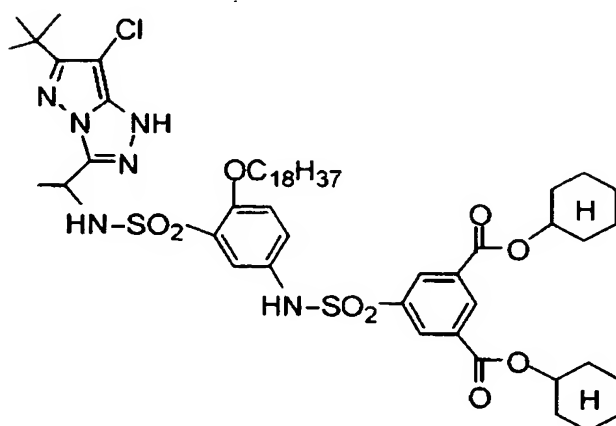
【 0 0 8 5 】

【化 23】

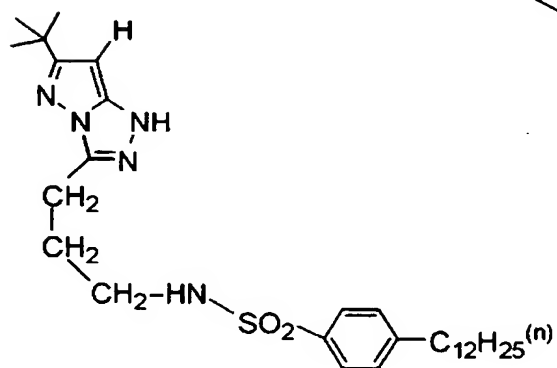
MC-26



MC-27



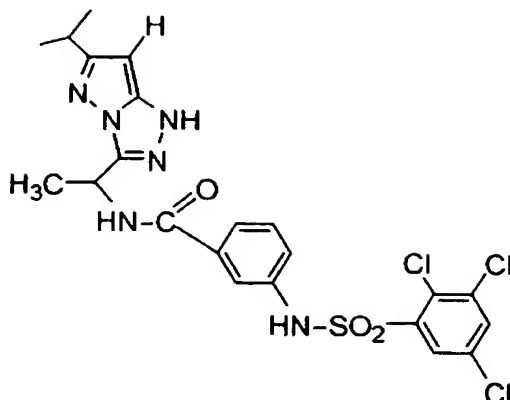
MC-28



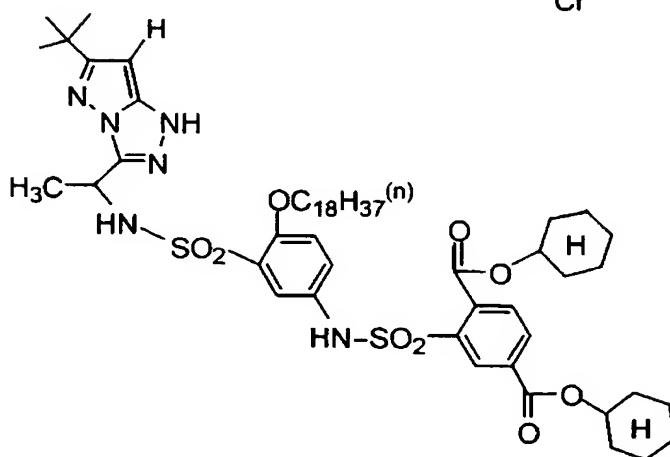
【0086】

【化 24】

MC-29



MC-30



【0087】

本発明の一般式 (MC-1) のカプラーの合成は公知の方法により合成できる。例えば、米国特許第4,540,654号、同4,705,863号、同5,451,501号、特開昭61-65245号、同62-209457号、同62-249155号、同63-41851号、特公平7-122744号、同5-105682号、同7-13309号、同7-82252号または米国特許第3,725,067号、同4,777,121号、特開平2-201442号、同2-101077号、同3-125143号、同4-242249号の明細書に記載されている。

【0088】

一般式 (CC-1) または一般式 (MC-1) で表されるカプラーが、本発明で規定した特性を具備する色素を与えるのに適した好ましいカラー現像薬は、N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)-3-メチル-4-アミノ

アニリンである。

【0089】

次に本発明の一般式 (YC-1) で表されるイエロー色素形成カプラーについて説明する。

【0090】

式中、R1は水素原子以外の置換基を表す。この置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基（シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基を含む）、アルケニル基（シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基を含む）、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ、アミノ基（アルキルアミノ基、アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリール及びヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基が挙げられる。

【0091】

なお、上述の置換基はさらに置換基で置換されていてもよく、該置換基としては上述の基が挙げられる。

【0092】

好ましくはR1は、置換もしくは無置換のアルキル基である。R1の総炭素数は1以上60以下が好ましく、6以上50以下がより好ましく、11以上40以下がさらに好ましく16以上30以下が最も好ましい。R1が置換アルキル基である場合の置換基としては前述のR1の置換基として挙げた例が上げられる。

【0093】

好ましくはR 1は、炭素数11以上の無置換アルキル基、もしくは2位、3位あるいは4位にアルコキシ基またはアリールオキシ基が置換したアルキル基であり、さらに好ましくは、炭素数16以上の無置換アルキル基、もしくは3位にアルコキシ基またはアリールオキシ基が置換したアルキル基であり、最も好ましくはC₁₆H₃₃基、C₁₈H₃₇基、3-ラウリルオキシプロピル基、もしくは3-(2,4-ジ-*t*-アミルフェノキシ)プロピル基である。

【0094】

一般式(YC-1)においてQは-N=C-N(R 1)-とともに5~7員環を形成する非金属原子群を表す。好ましくは形成される5~7員環は置換もしくは無置換、単環もしくは縮合環のヘテロ環であり、より好ましくは、環構成原子が炭素原子、窒素原子および硫黄原子から選択される。さらに好ましくはQは-C(R 11)=C(R 12)-SO₂-,もしくは-C(R 11)=C(R 12)-CO-で表される基を表す。R 11、R 12は互いに結合して-C=C-とともに5~7員環を形成する基、もしくはそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。形成される5員~7員の環は飽和または不飽和環であり、該環は脂環、芳香環、ヘテロ環であってもよく、例えば、ベンゼン環、フラン環、チオフェン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環が挙げられる。また置換基としては前述のR 1の置換基として挙げた例が挙げられる。

【0095】

これらの各置換基や複数の置換基が互いに結合して形成した環は、更に置換基(前述のR 1の置換基として例示した基が挙げられる)で置換されてもよい。

【0096】

一般式(YC-1)において、R 2は水素原子以外の置換基を表す。この置換基の例としては前述のR 1の置換基の例として挙げたものが挙げられる。好ましくはR 2はハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子)、アルキル基(例えばメチル、イソプロピル)、アリール基(たとえばフェニル、ナフチル)、アルコキシ基(例えばメトキシ、イソプロピルオキシ)、アリールオキシ基(例えばフェノキシ)、アシルオキシ基(例えばアセチルオキシ)、アミノ基(例えばジメチルアミノ、モルホリノ)、アシルアミノ基(例えばアセトアミド)

、スルホンアミド基（例えばメタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド）、アルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル）、アリールオキシカルボニル基（例えばフェノキシカルボニル）、カルバモイル基（例えば、N-メチルカルバモイル、N, N-ジエチルカルバモイル）、スルファモイル基（例えば N-メチルスルファモイル、N, N-ジエチルスルファモイル）、アルキルスルホニル基（例えばメタンスルホニル）、アリールスルホニル基（例えばベンゼンスルホニル）、シアノ基、カルボキシ基、スルホ基である。なお R² が -CO-NH- 基に対してオルト位にある場合、好ましくはハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキル基である。

【0097】

一般式 (YC-1) において、m は 0 以上 5 以下の整数を表す。m が 2 以上のとき複数の R² はそれぞれ同じでも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。

【0098】

一般式 (YC-1) において X は水素原子または現像主薬酸化体とのカップリング反応により離脱可能な基を表す。X が現像主薬酸化体とのカップリング反応により離脱可能な基である場合の例としては窒素原子で離脱する基、酸素原子で離脱する基、イオウ原子で離脱する基、ハロゲン原子（例えば塩素原子、臭素原子）などが挙げられる。

【0099】

窒素原子で離脱する基としては、ヘテロ環基（好ましくは 5～7 員の置換もしくは無置換、飽和もしくは不飽和、芳香族（本願では $4n+2$ 個の環状共役電子を有するものを意味する）もしくは非芳香族、単環もしくは縮合環のヘテロ環基であり、より好ましくは、環構成原子が炭素原子、窒素原子および硫黄原子から選択され、かつ窒素原子、酸素原子および硫黄原子のいずれかのヘテロ原子を少なくとも一個有する 5 もしくは 6 員のヘテロ環基であり、例えばスクシンイミド、マレインイミド、フタルイミド、ジグリコールイミド、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、1, 2, 4-トリアゾール、テトラゾール、インドール、ベンゾピラゾール、ベンツイミダゾール、ベンゾトリアゾール、イミダゾリン-2,

4-ジオン、オキサゾリジン-2, 4-ジオン、チアゾリジン-2-オン、ベンツイミダゾリン-2-オン、ベンゾオキサゾリン-2-オン、ベンゾチアゾリン-2-オン、2-ピロリン-5-オン、2-イミダゾリン-5-オン、インドリン-2, 3-ジオン、2, 6-ジオキシプリンパラバン酸、1, 2, 4-トリアゾリジン-3, 5-ジオン、2-ピリドン、4-ピリドン、2-ピリミドン、6-ピリダゾン、2-ピラゾン、2-アミノ-1, 3, 4-チアゾリジン-4-オン)、カルボナミド基 (例えばアセタミド、トリフルオロアセタミド)、スルホンアミド基 (例えばメタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド)、アリーラゾ基 (例えばフェニルアゾ、ナフチルアゾ)、カルバモイルアミノ基 (例えばN-メチルカルバモイルアゾ) などが挙げられる。

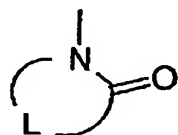
【0100】

窒素原子で離脱する基のうち、好ましいものはヘテロ環基であり、さらに好ましいものは、環構成原子として窒素原子を1、2、3または4個有する芳香族ヘテロ環基、または下記一般式(L)で表されるヘテロ環基である。

【0101】

【化25】

一般式(L)



【0102】

式中、Lは-NC(=O)-と共に5～6員環の含窒素ヘテロ環を形成する残基を表す。

【0103】

これらの例示は上記ヘテロ環基の説明の中で挙げており、これらが更に好ましい。

なかでも、Lは5員環の含窒素ヘテロ環を形成する残基が好ましい。

【0104】

酸素原子で離脱する基としては、アリールオキシ基（例えばフェノキシ、1-ナフトキシ）、ヘテロ環オキシ基（例えばピリジルオキシ、ピラゾリルオキシ）、アシルオキシ基（例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシ）、アルコキシ基（例えばメトキシ、ドデシルオキシ）、カルバモイルオキシ基（例えばN, N-ジエチルカルバモイルオキシ、モルホリノカルバモイルオキシ）、アリールオキシカルボニルオキシ基（例えばフェノキシカルボニルオキシ）、アルコキシカルボニルオキシ基（例えばメトキシカルボニルオキシ、エトキシカルボニルオキシ）、アルキルスルホニルオキシ基（例えばメタンスルホニルオキシ）、アリールスルホニルオキシ基（例えばベンゼンスルホニルオキシ、トルエンスルホニルオキシ）などが挙げられる。

【0105】

酸素原子で離脱する基のうち、好ましいものはアリールオキシ基、アシルオキシ基、ヘテロ環オキシ基である。

【0106】

イオウ原子で離脱する基としては、アリールチオ基（例えばフェニルチオ、ナフチルチオ）、ヘテロ環チオ基（例えばテトラゾリルチオ、1, 3, 4-チアジアゾリルチオ、1, 3, 4-オキサゾリルチオ、ベンツイミダゾリルチオ）、アルキルチオ基（例えばメチルチオ、オクチルチオ、ヘキサデシルチオ）、アルキルスルフィニル基（例えばメタンスルフィニル）、アリールスルフィニル基（例えばベンゼンスルフィニル）、アリールスルホニル基（例えばベンゼンスルホニル）、アルキルスルホニル基（例えばメタンスルホニル）などが挙げられる。

【0107】

イオウ原子で離脱する基のうち、好ましいものはアリールチオ基、ヘテロ環チオ基であり、ヘテロ環チオ基がより好ましい。

【0108】

Xは置換基により置換されていてもよく、Xを置換する置換基の例としては前述のR1の置換基の例として挙げたものが挙げられる。

【0109】

Xは、好ましくは窒素原子で離脱する基、酸素原子で離脱する基、イオウ原子

で離脱する基であり、より好ましくは窒素原子で離脱する基であり、更に好ましくは、窒素原子で離脱する基で述べた好ましい基の順に好ましい。

【0110】

またXは写真性有用基であってもよい。この写真性有用基としては、現像抑制剤、脱銀促進剤、レドックス化合物、色素、カップラー等、あるいはこれらの前駆体が挙げられる。

【0111】

カップラーを感光材料中で不動化するために、Q、R1、X、あるいはR2の少なくとも1つは置換基を含めた総炭素数が8以上50以下であることが好ましく、より好ましくは総炭素数が10以上40以下である。

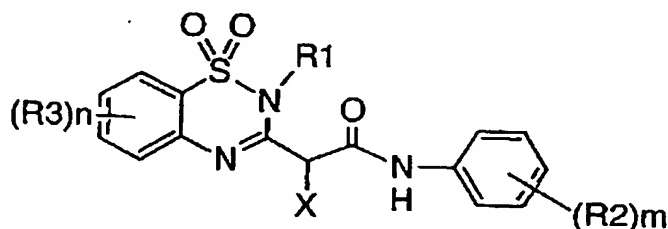
【0112】

一般式(YC-1)で表されるカップラーのうち、好ましいものとして下記一般式(YC-2)を挙げることができる。

【0113】

【化26】

一般式(YC-2)



【0114】

一般式(YC-2)において、R1、R2、m、Xは一般式(YC-1)において述べたものと同じものを表し、好ましい範囲も同様である。

【0115】

一般式(YC-2)において、R3は置換基を表す。この置換基の例としては前述のR1の置換基の例として挙げたものが挙げられる。好ましくはR3はハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子)、アルキル基(例えばメチル、イソプロピル)、アリール基(たとえばフェニル、ナフチル)、アルコキシ

基（例えばメトキシ、イソプロピルオキシ）、アリールオキシ基（例えばフェノキシ）、アシルオキシ基（例えばアセチルオキシ）、アミノ基（例えばジメチルアミノ、モルホリノ）、アシルアミノ基（例えばアセトアミド）、スルホンアミド基（例えばメタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド）、アルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル）、アリールオキシカルボニル基（例えばフェノキシカルボニル）、カルバモイル基（例えば、N-メチルカルバモイル、N, N-ジエチルカルバモイル）、スルファモイル基（例えばN-メチルスルファモイル、N, N-ジエチルスルファモイル）、アルキルスルホニル基（例えばメタンスルホニル）、アリールスルホニル基（例えばベンゼンスルホニル）、シアノ基、カルボキシ基、スルホ基である。

【0116】

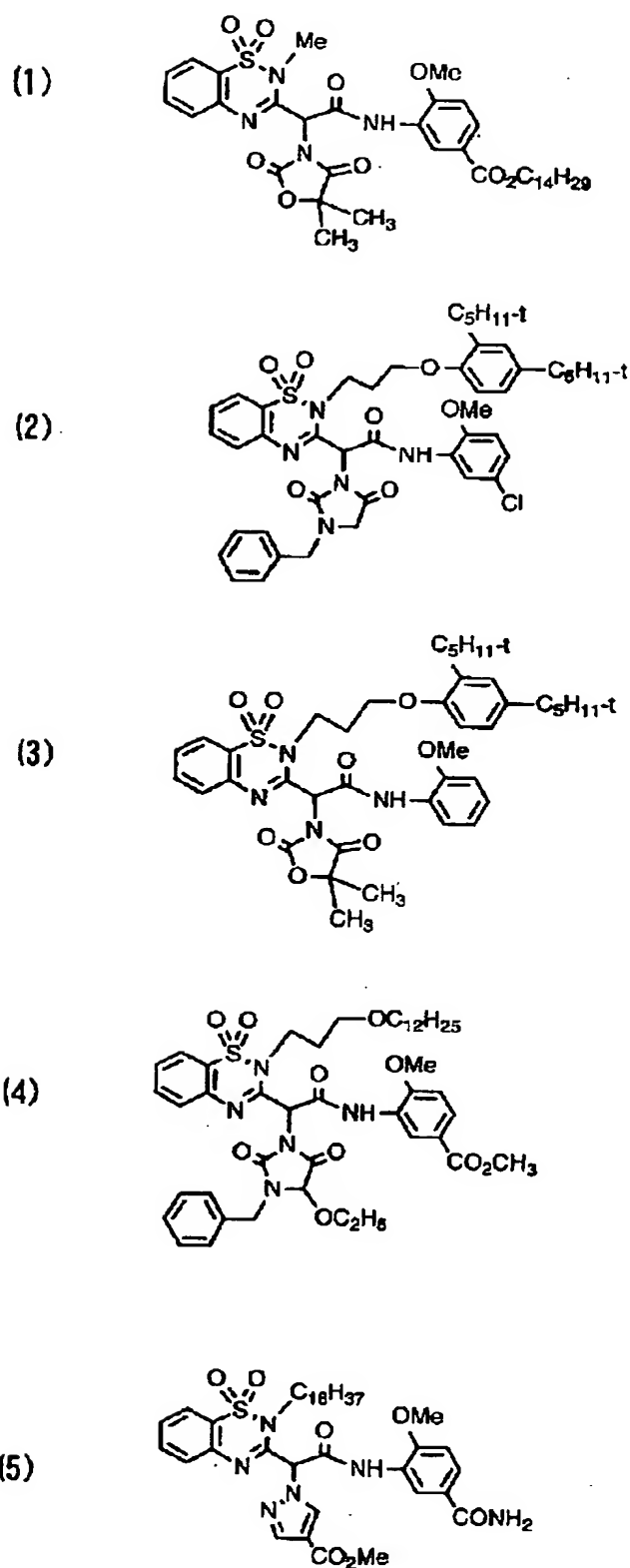
nは0以上4以下の整数を表す。nが2以上のとき複数のR³はそれぞれ同じでも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。

【0117】

本発明において一般式（YC-1）もしくは一般式（YC-2）で表されるカプラーのうち、好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なおカップリング位の水素原子が、カップリング位に結合したC=N部の窒素上に移動した互変異性体も本発明に含まれることとする。

【0118】

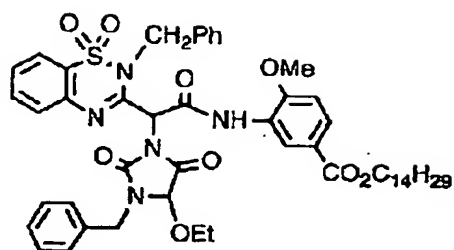
【化 27】



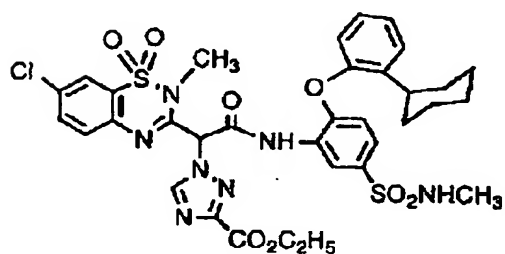
【0119】

【化 28】

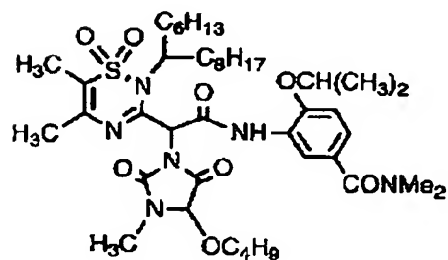
(6)



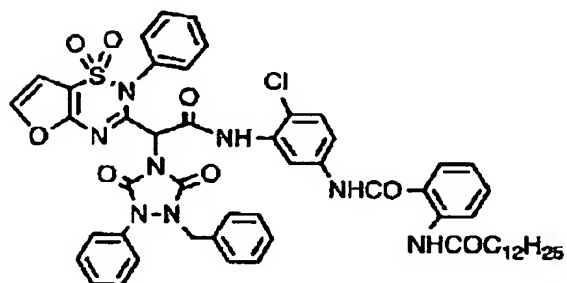
(7)



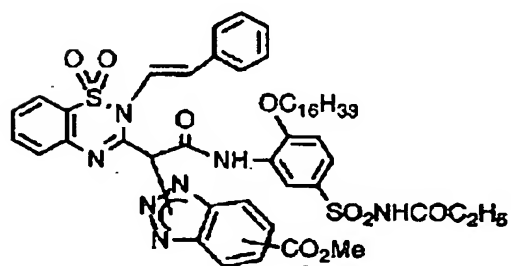
(8)



(9)



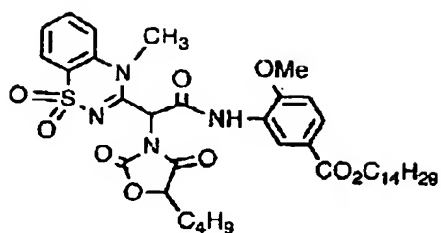
(10)



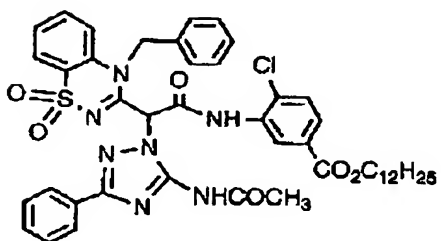
【0120】

【化 29】

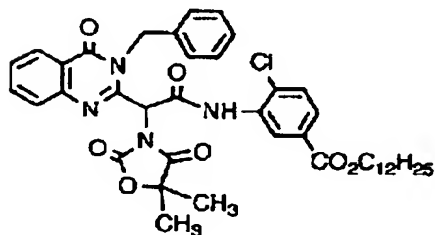
(11)



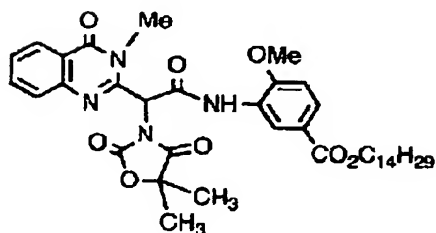
(12)



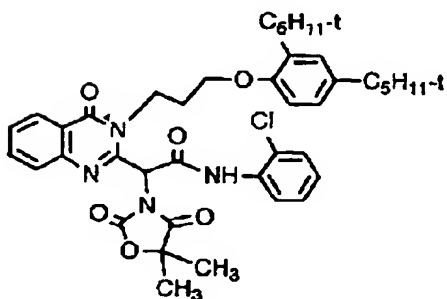
(13)



(14)

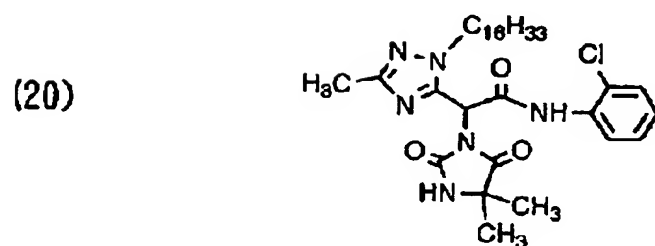
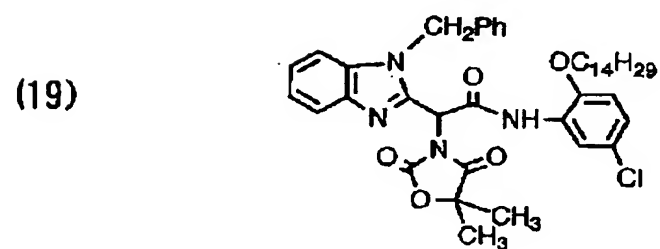
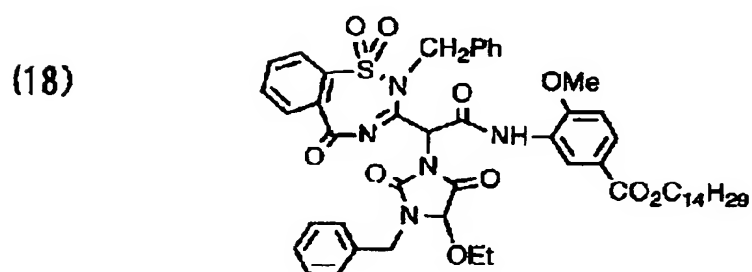
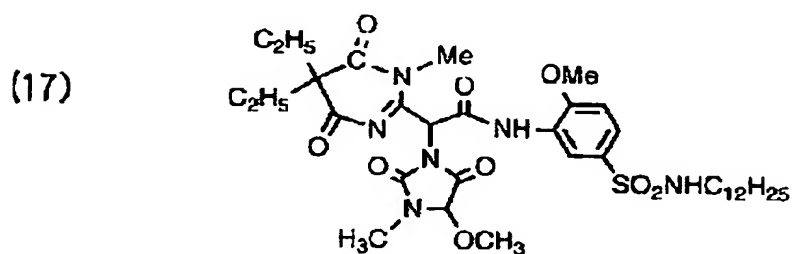
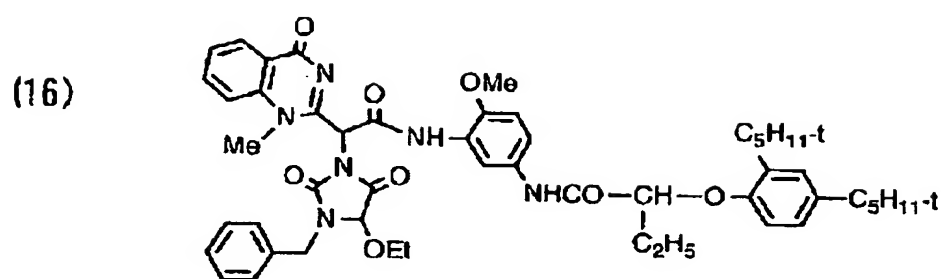


(15)



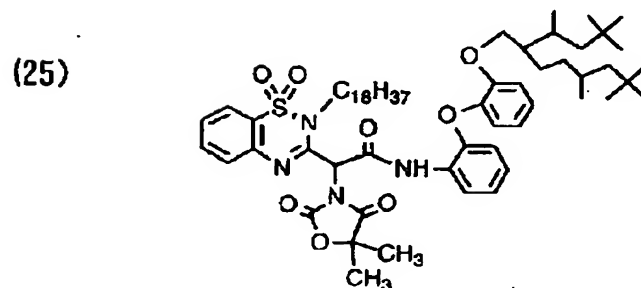
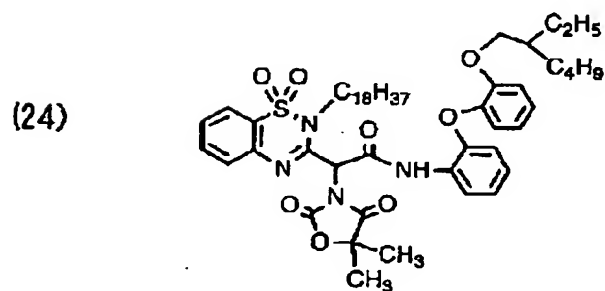
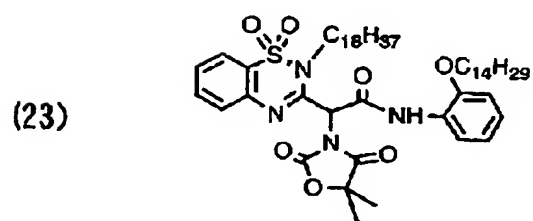
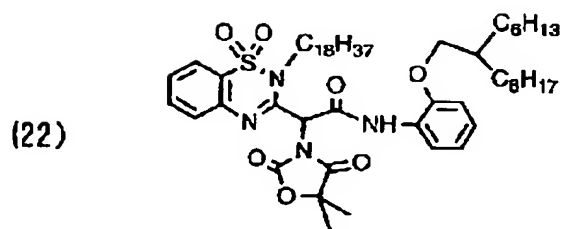
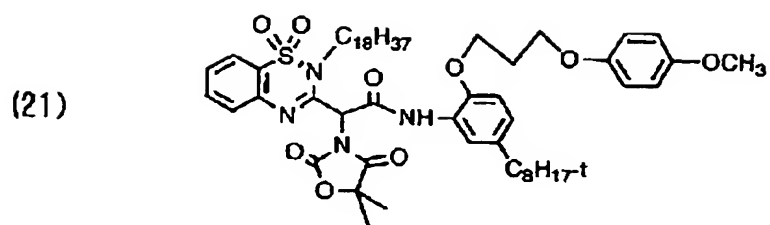
【0121】

【化 30】



【0122】

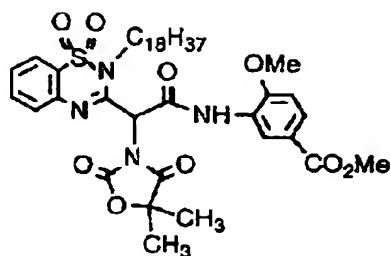
【化 3 1】



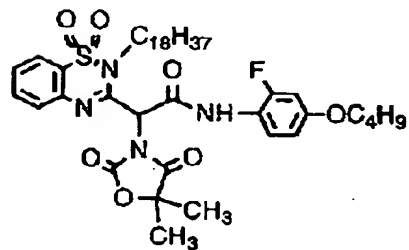
【0 1 2 3】

【化 3 3】

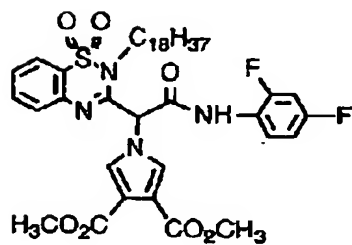
(31)



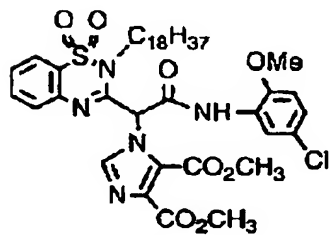
(32)



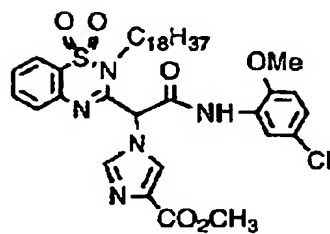
(33)



(34)

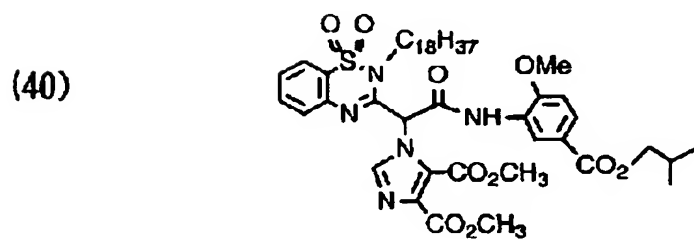
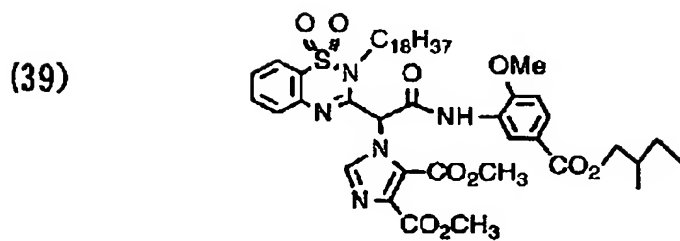
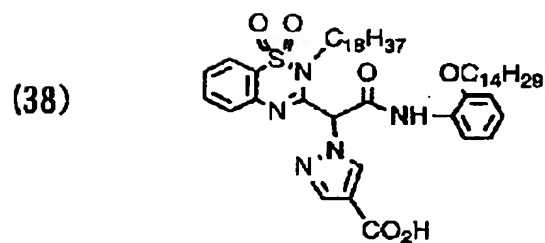
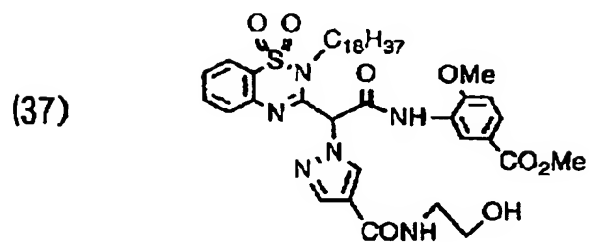
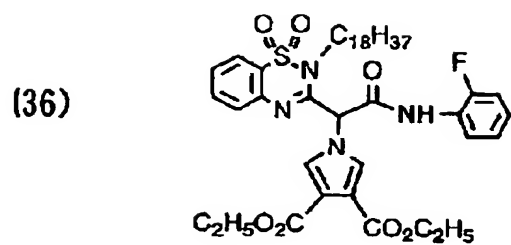


(35)



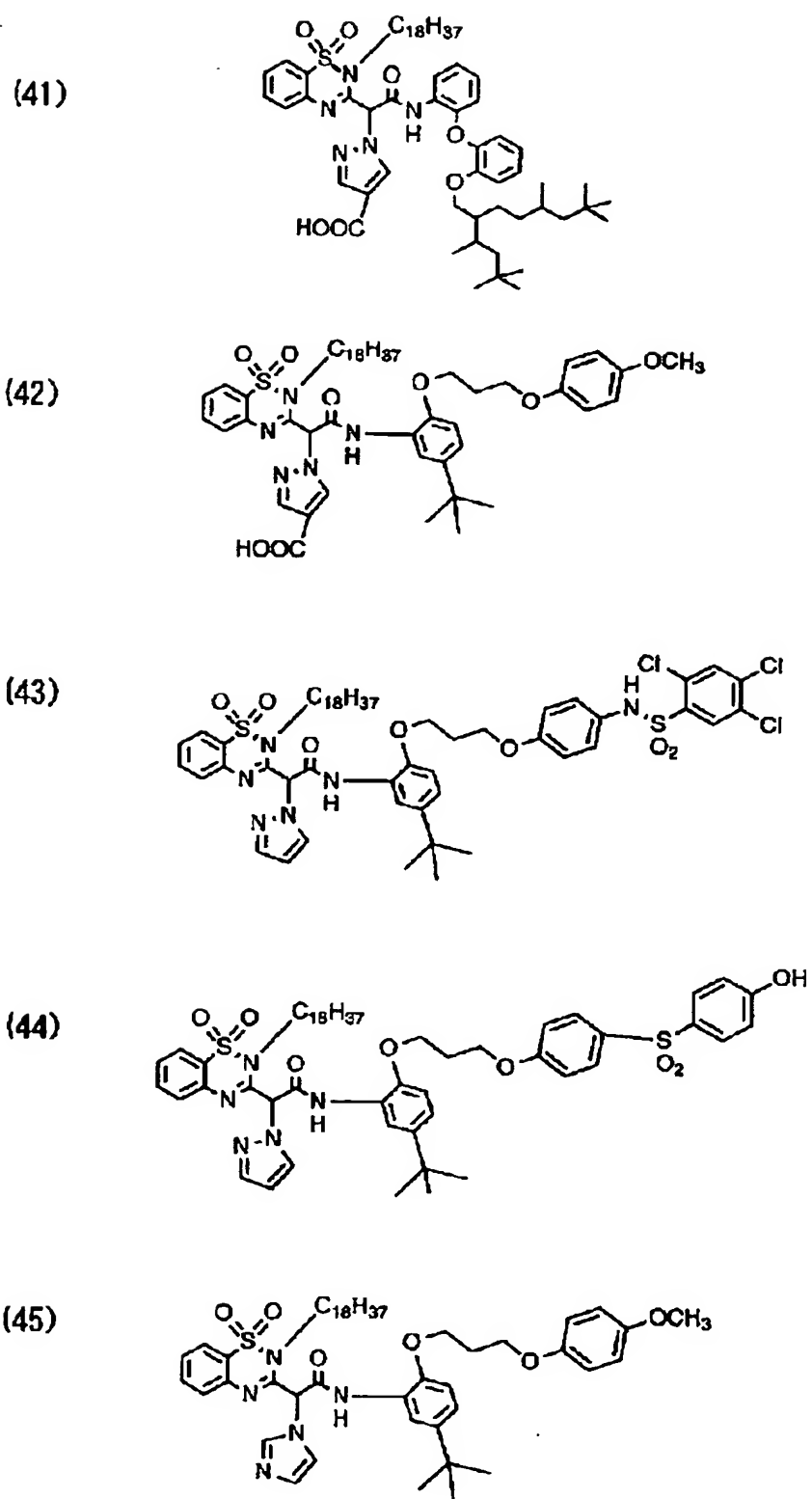
【0 1 2 5】

【化 3 4】



【 0 1 2 6 】

【化 35】



【0127】

本発明の色素または色素供与性化合物の好ましい添加量は、画像形成材料 1 平方メートルあたり、0.01 g から 10 g が好ましく、より好ましくは 0.1 g から 5 g である。

【0129】

本発明の色素供与性化合物がカップラーである場合も、好ましい添加量は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料 1 平方メートルあたり、0.01 g から 10 g であり、より好ましくは 0.1 g から 5 g、特に好ましくは 0.3 g から 2 g である。

【0130】

本発明の色素または色素供与性化合物は、種々の公知分散法により画像形成材料に導入できる。ハロゲン化銀カラー写真感光材料に適用するカップラーである場合は、高沸点有機溶媒（必要に応じて低沸点溶媒を併用）に溶解し、ゼラチン水溶液に乳化分散してハロゲン化銀乳剤に添加する水中油滴分散法が好ましい。

【0131】

水中油滴分散法に用いられる高沸点溶媒の例は米国特許第 2,322,027 号などに記載されている。また、ポリマー分散法のひとつとしてのラテックス分散法の工程、効果、含浸用のラテックスの具体例は、米国特許第 4,199,363 号、西独特許出願第 (OLS) 2,541,274 号、同 2,541,230 号、特公昭 53-41091 号及び欧州特許公開第 029104 号などに記載されており、また有機溶媒可溶性ポリマーによる分散については PCT 国際公開第 WO 88/00723 号明細書に記載されている。

【0132】

前述の水中油滴分散法に用いることのできる高沸点溶媒としては、フタル酸エステル類（例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス（2,4-ジ-tert-アミルフェニル）イソフタレート、ビス（1,1-ジエチルプロピル）フタレート）、リン酸またはホスホン酸のエステル類（例えば、ジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレシルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、ジオクチルブチルホスフェー

ト、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスフェート)、安息香酸エステル類(例えば、2-エチルヘキシルベンゾエート、2,4-ジクロロベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾエート)、アミド類(例えば、N,N-ジエチルドデカンアミド、N,N-ジエチラウリルアミド、N,N,N,N-テトラキス(2-エチルヘキシル)イソフタル酸アミド、N,N,N,N-テトラキスシクロヘキシルイソフタル酸アミドなど)、アルコール類またはフェノール類(例えば、イソステアリルアルコール、2,4-ジ-tert-アミルフェノール)、脂肪族エステル類(例えば、コハク酸ジブトキシエチル、コハク酸ジ-2-エチルヘキシル、テトラデカン酸2-ヘキシルデシル、クエン酸トリブチル、ジエチルアゼレート、イソステアリルラクテート、トリオクチルトシレート)、アニリン誘導体(例えば、N,N-ジブチル-2-ブトキシ-5-tert-オクチルアニリン)、塩素化パラフィン類(塩素含有量10%~80%のパラフィン類)、トリメシン酸エステル類(例えば、トリメシン酸トリブチル)、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレン、フェノール類(例えば、2,4-ジ-tert-アミルフェノール、4-ドデシルオキシフェノール、4-ドデシルオキシカルボニルフェノール、4-(4-ドデシルオキシフェニルスルホニル)フェノール)、カルボン酸類(例えば、2-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ酪酸、2-エトキシオクタンデカン酸)、アルキルリン酸類(例えば、ジ-(2-エチルヘキシル)リン酸、ジフェニルリン酸)等が挙げられる。また、上記高沸点溶媒以外に、例えば特開平6-258803に記載の化合物を高沸点溶媒として用いることも好ましい。

【0133】

また補助溶媒としては沸点が30℃以上約160℃以下の有機溶剤(例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-エトキシエチルアセテート、ジメチルホルムアミド)を併用してもよい。

【0134】

本発明のカプラーの感光材料中の含有量は、1m²あたり0.01g~10g、

好ましくは 1m^2 あたり $0.1\text{g}\sim 2\text{g}$ であり、同一感光性乳剤層中のハロゲン化銀1モルあたり $1\times 10^{-3}\text{モル}\sim 1\text{モル}$ が適当であり、好ましくは $2\times 10^{-3}\text{モル}\sim 3\times 10^{-1}\text{モル}$ である。

【0135】

感光性層が感度の異なる2層以上の感光性乳剤層からなるユニット構成である場合、ハロゲン化銀1モルあたりの本発明のカプラー含有量は低感度層では $2\times 10^{-3}\text{モル}\sim 2\times 10^{-1}\text{モル}$ が好ましく、高感度層では $3\times 10^{-2}\text{モル}\sim 3\times 10^{-1}\text{モル}$ が好ましい。

【0136】

本発明の一般式(CC-1)で表されるカプラーは赤感性乳剤層に添加することが好ましく、一般式(MC-1)で表されるカプラーは緑感性乳剤層に添加することが好ましく、また、一般式(YC-1)で表されるカプラーは青感性乳剤層に添加することが好ましい。

【0137】

本発明は一般式(CC-1)、一般式(MC-1)または一般式(YC-1)のカプラーを含有することが好ましいが、他のカプラーと併用するしても良い。但し本発明のカプラーの発色色素が実質的に同じ色に発色する色素の濃度合計への寄与率が高いほど好ましい結果を与える。具体的には少なくとも発色濃度への寄与率が好ましくは50%以上、更に好ましくは70%以上を占める量用いることが好ましい。

【0138】

以上のようなシアンカプラーおよびマゼンタカプラー、イエローカプラーは各々、オリジナル画像形成時と複製画像形成時の両者に用いられることが好ましく、特にシアンカプラーとマゼンタカプラーの両者がオリジナル画像形成時と複製画像形成時の両者に用いられることが好ましい。

【0139】

本発明の一般式(MC-1)で表されるマゼンタカプラーや一般式(CC-1)で表されるシアンカプラーは、各々マゼンタやシアン色の最大吸収極大波長に対し、全く別の波長に存在する副吸収極大波長の吸収値が低い特徴があるもので

ある。本発明はオリジナル画像や複製用カラー画像形成材料に、副吸収の少ない発色材料を用いることと同義である。

【0140】

すなわち、シアン発色色素および／またはマゼンタ発色色素の副吸収極大波長における吸収値は主吸収極大波長における吸収値の5%以下であることが好ましく、3%以下であることがさらに好ましく、1%以下であることが最も好ましい。

【0141】

本発明で言う、オリジナル画像とは、複製の対象となる画像のことであり、具体的にはカラー反転感光材料、カラーネガ感光材料、感熱紙、感圧紙、OHP等が挙げられる。好ましいオリジナル画像の形態はカラー反転感光材料またはカラーネガ感光材料であり、カラー反転感光材料であることが最も好ましい。

【0142】

次に本発明における赤感性ハロゲン化銀乳剤層の分光感度分布に関して説明する。

【0143】

本発明において、分光感度分布とは感光材料に400ないし700nmの範囲内で数nm間隔のスペクトル光で露光を与え、各波長で一定濃度を与える露光量を各波長での感度とし、その感度を波長の関数としたものである。

【0144】

本発明において、分光感度分布を上記発明の構成にするのには適宜の手段を用いることができる。例えば、分光増感色素を用いることによってかかる分光感度分布を得ることができる。本発明において、分光増感色素を用いて分光感度分布を調整する場合、分光増感色素の量は限定されるものではなく、使用する色素の種類や感光材料の設計に応じて所望の分光感度分布を得るための適切な量を用いればよい。使用される分光増感色素の種類は限定されるものではない。

【0145】

本発明において赤感性ハロゲン化銀乳剤層の最高感度波長 λ_{max} (D)は630nm以上、670nm以下の範囲内であることが必要である。更に650nm

m以上670nm以下であることが好ましい。

【0146】

本発明の方法を適用することができるオリジナル画像、ハロゲン化銀写真感光材料及びこれに用いるハロゲン化銀写真乳剤に用いることのできる種々の技術や無機・有機の素材については一般にはリサーチ・ディスクロージャーNo. 308119 (1989年) や同37038 (1995年) に記載されたものが使用ができる。

【0147】

これに加えて、より具体的には、例えば、本発明のハロゲン化銀写真乳剤が適用できるカラー写真感光材料に用いることができる技術および無機・有機素材については、欧州特許第436, 938A2号の下記の箇所及び下記に引用の特許に記載されている。

【0148】

項 目	該 当 箇 所
1) 層構成	第146頁34行目～第147頁25行目
2) 使用しうる ハロゲン化銀乳剤	第147頁26行目～第148頁12行目
3) 併用しうる イエローカプラー	第137頁35行目～第146頁33行目、第149頁21行目～23行目
4) 併用しうる マゼンタカプラー	第149頁24行目～第28行目；欧州特許第421, 453A1号の第3頁5行目～第25頁55行目
5) 併用し得るシアン カプラー	第149頁29行目～33行目；欧州特許第432, 804A2号の第3頁28行目～第40頁2行目
6) ポリマーカプラー	第149頁34行目～38行目；欧州特許第435, 334A2号の第113頁39行目～第123頁37行目

- 7) カラードカプラー 第53頁42行目～第137頁34行目、第149頁39行目～45行目
- 8) 併用しうる機能性カプラー 第7頁1行目～第53頁41行目、第149頁46行目～第150頁3行目；欧州特許第435, 334 A 2号の第3頁1行目～第29頁50行目
- 9) 防腐・防黴剤 第150頁25行目～28行目
- 10) ホルマリンスカベンジャー 第149頁15行目～17行目
- 11) 併用し得るその他の添加剤 第153頁38行目～47行目；欧州特許第421, 453 A 1号の第75頁21行目～第84頁56行目、第27頁40行目～第37頁40行目
- 12) 分散方法 第150頁4行目～24行目
- 13) 支持体 第150頁32行目～34行目
- 14) 膜厚・膜物性 第150頁35行目～49行目
- 15) 発色現像工程 第150頁50行目～第151頁47行目
- 16) 脱銀工程 第151頁48行目～第152頁53行目
- 17) 自動現像機 第152頁54行目～第153頁2行目
- 18) 水洗・安定工程 第153頁3行目～37行目

【0149】**【実施例】****(実施例－1)**

本発明を実施例によって具体的に説明するがこれに限定されるものではない。

A；オリジナル試料の作成

ハロゲン化銀カラー写真感光材料、試料A101の作成

トリアセチルセルロースフィルムの作成

トリアセチルセルロースを通常の溶液流延法により、ジクロロメタン／メタノール＝92／8（質量比）にトリアセチルセルロースを溶解（質量で13％）、可塑剤トリフェニルフォスフェートとビフェニルジフェニルフォスフェートを質量比2：1で、合計がトリアセチルセルロースに対して14％になるように添加し

たものをバンド法にて作成した。乾燥後の支持体の厚みは $205\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0150】

下塗り層の内容

上記トリアセチルセルロースフィルムの両面に対して以下の下塗りを施した。

数字は下塗り液 1.0 L あたりに含まれる重量を表す。

なお、下塗りを施す前に、両面にコロナ放電処理を施した。

ゼラチン	10.0 g
サリチル酸	0.5 g
グリセリン	4.0 g
アセトン	700 mL
メタノール	200 mL
ジクロロメタン	80 mL
ホルムアルデヒド	0.1 mg
水を加えて	1.0 L

【0151】

バック層の塗布

下塗りを施した支持体の片面に以下に示すバック層を塗布した。

第1層	バインダー：酸処理ゼラチン（等電点 9.0）	1.00 g
	ポリマーラテックス P-2（平均粒径 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ ）	0.13 g
	ポリマーラテックス：P-3（平均粒径 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ ）	0.23 g
	紫外線吸収剤 U-1	0.030 g
	紫外線吸収剤 U-3	0.010 g
	紫外線吸収剤 U-4	0.020 g
	高沸点有機溶媒 Oil-2	0.030 g
	界面活性剤 W-3	0.010 g
	界面活性剤 W-6	3.0 mg

【0152】

第2層	バインダー：酸処理ゼラチン（等電点 9.0）	3.10 g
	ポリマーラテックス：P-3（平均粒径 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ ）	0.11 g

紫外線吸収剤 U-1	0.030 g
紫外線吸収剤 U-3	0.010 g
紫外線吸収剤 U-4	0.020 g
高沸点有機溶媒 O i l-2	0.030 g
界面活性剤 W-3	0.010 g
界面活性剤 W-6	3.0m g
染料 D-2	0.10 g
染料 D-10	0.12 g
硫酸カリウム	0.25 g
塩化カルシウム	0.5m g
水酸化ナトリウム	0.03 g

【0153】

第3層 バインダー：酸処理ゼラチン（等電点 9.0）	3.30 g
界面活性剤 W-3	0.020 g
硫酸カリウム	0.30 g
水酸化ナトリウム	0.03 g

【0154】

第4層 バインダー：石灰処理ゼラチン（等電点 5.4）	1.15 g
メタクリル酸とメチルメタクリレートの 1:9 の共重合体 （平均粒径 2.0 μ m）	0.040 g
メタクリル酸とメチルメタクリレートの 6:4 の共重合体 （平均粒径 2.0 μ m）	0.030 g
界面活性剤 W-3	0.060 g
界面活性剤 W-2	7.0m g
硬化剤 H-1	0.23 g

【0155】

感光性乳剤層の塗布

バック層を塗布したのと反対側に、以下に示す感光性乳剤層を塗布し、試料 A 101 とした。数字は m^2 あたりの添加量を表す。なお添加した化合物の効果は

記載した用途に限らない。

【 0 1 5 6 】

第 1 層：ハレーション防止層

黒色コロイド銀	0.30 g
ゼラチン	2.50 g
紫外線吸収剤 U - 1	0.10 g
紫外線吸収剤 U - 3	0.030 g
紫外線吸収剤 U - 4	0.050 g
紫外線吸収剤 U - 5	0.050 g
染料 D - 4	1.0m g
染料 D - 8	2.5m g
染料 E - 1 の微結晶固体分散物	0.05 g

【 0 1 5 7 】

第 2 層：中間層

ゼラチン	0.80 g
化合物 C p d - A	0.2m g
化合物 C p d - G	3.0m g
化合物 C p d - H	0.030 g
紫外線吸収剤 U - 2	0.010 g
紫外線吸収剤 U - 6	0.020 g
高沸点有機溶媒 O i l - 3	0.010 g
高沸点有機溶媒 O i l - 4	0.010 g
高沸点有機溶媒 O i l - 7	2.0m g
染料 D - 7	4.0m g

【 0 1 5 8 】

第 3 層：中間層

黄色コロイド銀	0.020g
ゼラチン	0.60 g
高沸点有機溶媒 O i l - 3	0.010 g

高沸点有機溶媒 Oil - 8 0.010 g

【0159】

第4層：低感度赤感性乳剤層

乳剤A 銀量 0.15 g

乳剤B 銀量 0.20 g

乳剤C 銀量 0.20 g

ゼラチン 0.80 g

カプラーC-1 0.18 g

高沸点有機溶媒 Oil - 2 0.020 g

【0160】

第5層：中感度赤感性乳剤層

乳剤C 銀量 0.30 g

乳剤D 銀量 0.20 g

ゼラチン 0.70 g

カプラーC-1 0.20 g

高沸点有機溶媒 Oil - 2 0.020 g

【0161】

第6層：高感度赤感性乳剤層

乳剤E 銀量 0.25 g

乳剤F 銀量 0.30 g

ゼラチン 1.70 g

カプラーC-1 0.70 g

高沸点有機溶媒 Oil - 2 0.070 g

添加物P-1 0.010 g

【0162】

第7層：中間層

ゼラチン 0.70 g

添加P-2 0.10 g

染料D-5 0.020 g

染料 D - 9	6.0m g
化合物 C p d - F	0.010 g
化合物 C p d - H	0.040 g
化合物 C p d - J	3.0m g
化合物 C p d - K	5.0m g
高沸点有機溶媒 O i l - 6	0.050 g

【 0 1 6 3 】

第 8 層：中間層

黄色コロイド銀	銀量	0.020 g
ゼラチン		1.00 g
添加物 P - 2		0.05 g
化合物 C p d - A		0.050 g
化合物 C p d - D		0.030 g
化合物 C p d - H		0.050 g
高沸点有機溶媒 O i l - 3		0.010 g
高沸点有機溶媒 O i l - 6		0.050 g

【 0 1 6 4 】

第 9 層：低感度緑感性乳剤層

乳剤 G	銀量	0.30 g
乳剤 H	銀量	0.35 g
乳剤 I	銀量	0.30 g
ゼラチン		1.70 g
カプラー C - 2		0.25 g
高沸点有機溶媒 O i l - 2		0.10 g

【 0 1 6 5 】

第 1 0 層：中感度緑感性乳剤層

乳剤 I	銀量	0.30 g
乳剤 J	銀量	0.30 g
ゼラチン		0.70 g

カプラー C-2 0.40 g

高沸点有機溶媒 Oil-2 0.16 g

【0166】

第11層: 高感度緑感性乳剤層

乳剤 K 銀量 0.60 g

ゼラチン 0.80 g

カプラー C-2 0.50 g

高沸点有機溶媒 Oil-2 0.20 g

【0167】

第12層: イエローフィルター層

黄色コロイド銀 銀量 0.010 g

ゼラチン 1.0 g

化合物 Cp d-C 0.010 g

化合物 Cp d-H 0.10 g

高沸点有機溶媒 Oil-1 0.020 g

高沸点有機溶媒 Oil-6 0.10 g

染料 E-2 の微結晶固体分散物 0.20 g

【0168】

第13層: 中間層

ゼラチン 0.40 g

化合物 Cp d-L 0.20 g

高沸点有機溶媒 Oil-5 0.010 g

染料 D-6 2.0mg

【0169】

第14層: 低感度青感性乳剤層

乳剤 L 銀量 0.10 g

乳剤 M 銀量 0.20 g

乳剤 N 銀量 0.15 g

ゼラチン 1.30 g

カプラー C-3	0.35 g
化合物 C p d-B	0.10 g
紫外線吸収剤 U-6	0.010 g
高沸点有機溶媒 O i l-2	0.010 g

【0170】

第15層：中感度青感性乳剤層

乳剤 N	銀量	0.15 g
乳剤 O	銀量	0.20 g
ゼラチン		0.80 g
カプラー C-4		0.25 g
化合物 C p d-B		0.10 g
化合物 C p d-I		2.0mg
高沸点有機溶媒 O i l-2		0.010 g

【0171】

第16層：高感度青感性乳剤層

乳剤 P	銀量	0.25 g
乳剤 Q	銀量	0.25 g
ゼラチン		2.00 g
カプラー C-4		1.10 g
高沸点有機溶媒 O i l-2		0.050 g
高沸点有機溶媒 O i l-9		0.050 g
紫外線吸収剤 U-6		0.10 g
化合物 C p d-I		5.0mg

【0172】

第17層：第1保護層

ゼラチン	1.00 g
紫外線吸収剤 U-1	0.15 g
紫外線吸収剤 U-2	0.050 g
紫外線吸収剤 U-5	0.20 g

化合物 C p d - J	5.0m g
化合物 C p d - A	0.030 g
化合物 C p d - E	0.20 g
染料 D - 1	8.0m g
染料 D - 2	0.010 g
染料 D - 3	0.010 g
高沸点有機溶媒 O i l - 3	0.10 g

【 0 1 7 3 】

第 1 8 層：第 2 保護層

コロイド銀	銀量	2.5m g
沃臭化銀乳剤粒子	銀量	0.10 g
(平均粒子直径 $0.06\mu\text{m}$ 、沃化銀含有率 1モル%)		
ゼラチン		0.80 g
紫外線吸収剤 U - 1		0.030 g
紫外線吸収剤 U - 6		0.030 g
高沸点有機溶媒 O i l - 3		0.010 g

【 0 1 7 4 】

第 1 9 層：第 3 保護層

ゼラチン	1.00 g
ポリメチルメタクリレート (平均粒径 $1.5\mu\text{m}$)	0.10 g
メチルメタクリレートとメタクリル酸の 6 : 4 の共重合体 (平均粒径 $1.5\mu\text{m}$)	0.15 g
シリコーンオイル S O - 1	0.20 g
界面活性剤 W - 1	3.0m g
界面活性剤 W - 2	8.0m g
界面活性剤 W - 3	0.040 g
界面活性剤 W - 7	0.015 g

【 0 1 7 5 】

また、すべての乳剤層には上記組成物の他に添加剤 F - 1 ~ F - 9 を添加した

。さらに各層には上記組成物の他にゼラチン硬化剤 H-1 及び塗布用、乳化用界面活性剤 W-3、W-4、W-5、W-6 を添加した。

更に防腐、防黴剤としてフェノール、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、2-フェノキシエタノール、フェネチルアルコール、p-安息香酸ブチルエステルを添加した。

【 0 1 7 6 】

【表 1-1】

表 1

乳剤	特 徴	試 料 A101 に 用 い た 沃 臭 化 銀 乳 剤					その他の特徴				
		球相当平均 粒子直径 (μm)	変動 係数 (%)	平均沃化 銀含有率 (%)	ハロゲン化銀 粒子のハロゲン 組成構造	粒子表面の 平均沃化銀 含有率 (%)	①	②	③	④	⑤
A	単分散 14 面体粒子	0.24	10	5.5	2 重構造	1.5	○			○	
B	単分散 (111) 平板状粒子 平均 7 μm 外比 2.0	0.25	10	4.5	3 重構造	2.5		○			○
C	単分散 (111) 平板状粒子 平均 7 μm 外比 5.0	0.30	19	3.5	5 重構造	0.5		○			○
D	単分散 (111) 平板状粒子 平均 7 μm 外比 7.0	0.40	21	3.0	3 重構造	1.0	○	○		○	○
E	単分散 (111) 平板状粒子 平均 7 μm 外比 10.0	0.50	10	0.5	4 重構造	1.5		○			
F	単分散 (111) 平板状粒子 平均 7 μm 外比 10.5	0.70	12	1.6	3 重構造	0.6	○	○			○
G	単分散立方体粒子	0.15	9	3.5	3 重構造	2.0			○	○	
H	単分散立方体粒子	0.20	10	3.0	3 重構造	0.7	○	○		○	
I	単分散 (111) 平板状粒子 平均 7 μm 外比 4.0	0.35	12	3.5	5 重構造	4.5		○			○
J	単分散 (111) 平板状粒子 平均 7 μm 外比 10.0	0.50	15	2.5	3 重構造	1.2	○				○
K	単分散 (111) 平板状粒子 平均 7 μm 外比 10.5	0.65	13	2.7	3 重構造	1.3	○	○			○

【0177】

【表 1-2】

表 1 つづき

試 料 A101 に 用 い た 沃 臭 化 銀 乳 剤											
乳 剤	特 徴	球相当平均 粒子直径 (μm)	変動 係数 (%)	平均沃化 銀含有率 (%)	ハロゲン化銀 粒子のハロゲン 組成構造	粒子表面の 平均沃化銀 含有率(%)	その他の特徴				
							①	②	③	④	⑤
L	単分散 14 面体粒子	0.31	9	7.5	3 重構造	7.0			○	○	○
M	単分散 14 面体粒子	0.35	13	4.5	4 重構造	2.0	○	○			○
N	単分散 (111) 平板状粒子 平均 7 π ベ' 外比 8.0	0.33	13	2.1	4 重構造	4.0	○	○	○		
O	単分散 (111) 平板状粒子 平均 7 π ベ' 外比 10.0	0.50	9	2.5	4 重構造	1.0		○			○
P	単分散 (111) 平板状粒子 平均 7 π ベ' 外比 12.0	0.75	21	1.8	3 重構造	0.5	○	○			○
Q	単分散 (111) 平板状粒子 平均 7 π ベ' 外比 12.0	0.90	15	0.8	4 重構造	0.3	○				○

(その他の特徴)

①: 粒子形成中に還元増感剤を添加した。

②: 後熟薬品として増感剤を使用した。

③: 粒子形成中にヨウ化塩を添加した。

④: 後熟した後に、その時点での乳剤粒子に対し銀モ比で 10% の硝酸銀およびそれと等量の臭化カリウムを添加して処理した。

⑤: 1 粒子当たり平均 10 本以上の転位線が存在することを透過型電子顕微鏡で観察した。

なお、全ての感光性乳剤は、材硫酸ナトリウム、チオアン酸カリウム、塩化金酸ナトリウムを用いて後熟した。

また粒子形成中にヨウ化塩を適宜添加した。

また、乳剤 B, C, E, H, J, N, Q には、乳剤調製時にヨウ化塩の一部をフタル酸アミドとした化学修飾ヨウ化塩を添加した。

【0178】

【表 2-1】

表 2. 乳剤 A~P の分光増感

乳剤	添加した増感色素	ハロゲン化銀1molあたりの添加量(g)	増感色素添加時期
A	S-1	0.01	後熟した後
	S-2	0.20	後熟する前
	S-3	0.02	後熟する前
	S-8	0.25	後熟する前
	S-14	0.01	後熟する前
B	S-2	0.20	後熟する前
	S-3	0.02	後熟する前
	S-8	0.20	後熟する前
	S-14	0.01	後熟する前
C	S-2	0.25	後熟する前
	S-3	0.04	後熟する前
	S-8	0.25	後熟する前
	S-13	0.02	後熟した後
	S-14	0.04	後熟した後
D	S-2	0.25	後熟する前
	S-3	0.03	後熟する前
	S-8	0.25	後熟する前
	S-13	0.01	後熟する前
E	S-1	0.01	後熟した後
	S-2	0.20	後熟する前
	S-3	0.05	後熟する前
	S-8	0.25	後熟する前
	S-13	0.01	後熟する前
	S-14	0.02	後熟する前
F	S-2	0.20	後熟する前
	S-3	0.04	後熟する前
	S-8	0.20	後熟する前
	S-14	0.02	後熟する前
G	S-4	0.3	後熟した後
	S-5	0.05	後熟した後
	S-12	0.1	後熟した後

【0179】

【表 2 - 2】

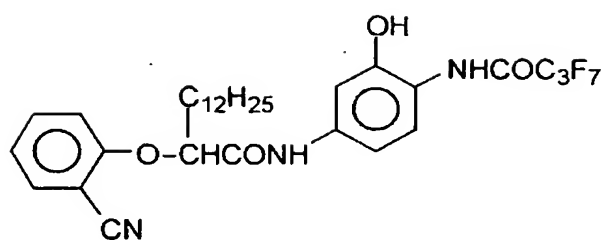
表 2 つづき

乳剤	添加した 増感色素	ハロゲン化銀1mol あたりの添加量(g)	増感色素 添加時期
H	S-4	0.2	後熟する前
	S-9	0.15	後熟する前
	S-14	0.02	後熟する前
I	S-4	0.3	後熟する前
	S-9	0.2	後熟する前
	S-12	0.1	後熟する前
J	S-4	0.35	後熟する前
	S-5	0.05	後熟した後
	S-12	0.1	後熟する前
K	S-4	0.3	後熟する前
	S-9	0.05	後熟する前
	S-12	0.1	後熟する前
	S-14	0.02	後熟する前
L、M	S-6	0.1	後熟した後
	S-10	0.2	後熟した後
	S-11	0.05	後熟した後
N	S-6	0.05	後熟した後
	S-7	0.05	後熟した後
	S-10	0.25	後熟した後
	S-11	0.05	後熟した後
O	S-10	0.4	後熟した後
	S-11	0.15	後熟した後
P	S-6	0.05	後熟した後
	S-10	0.3	後熟する前
	S-11	0.1	後熟する前
Q	S-6	0.05	後熟する前
	S-7	0.05	後熟する前
	S-10	0.2	後熟する前
	S-11	0.25	後熟する前

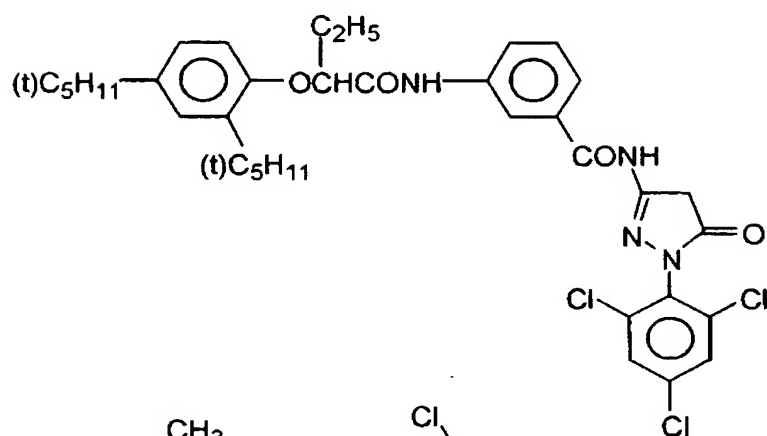
【0180】

【化 37】

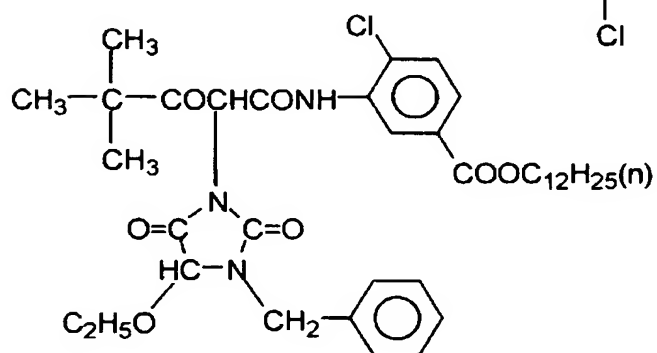
C-1



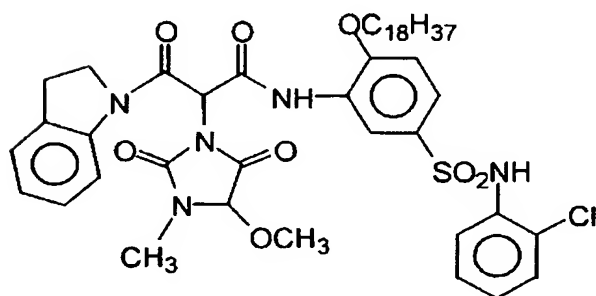
C-2



C-3



C-4

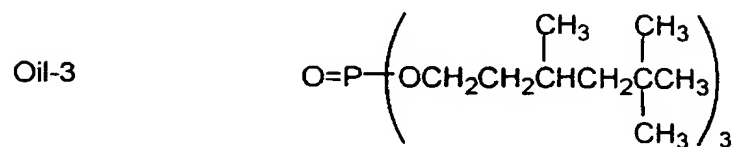


【0181】

【化 38】

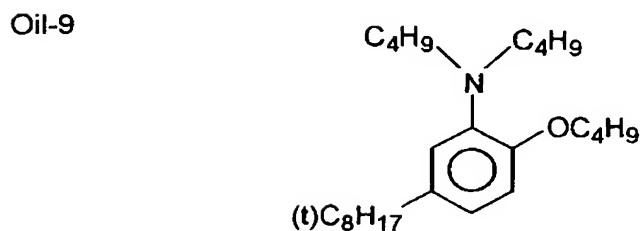
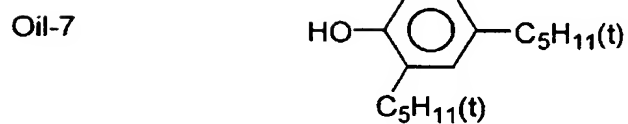
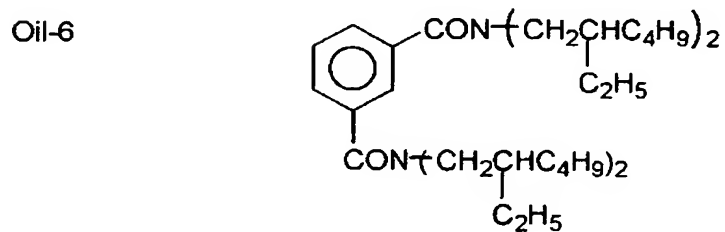
Oil-1 リン酸トリ-*n*-ヘキシル

Oil-2 リン酸トリクレジル



Oil-4 リン酸トリシクロヘキシル

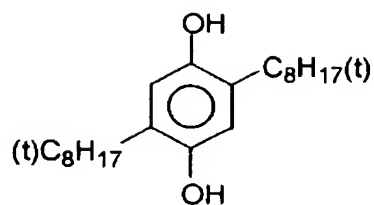
Oil-5 コハク酸ビス(2-エチルヘキシル)



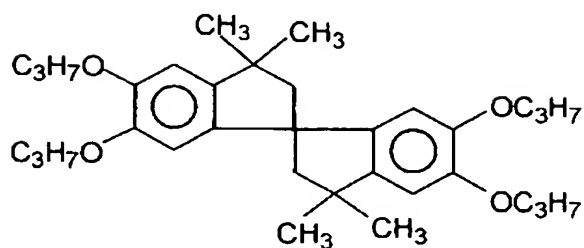
【0182】

【化 39】

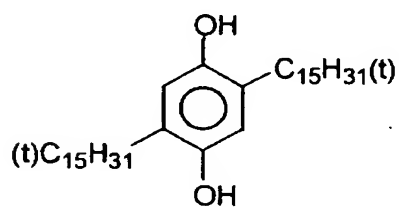
Cpd-A



Cpd-B



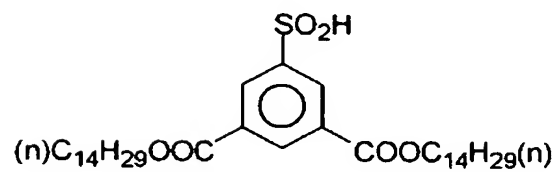
Cpd-C



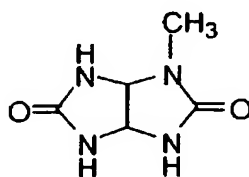
【0183】

【化 40】

Cpd-D



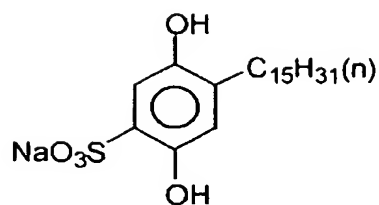
Cpd-E



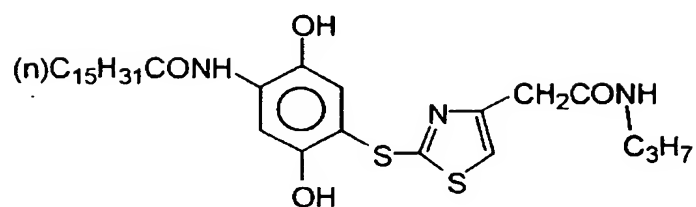
【0184】

【化 4 1】

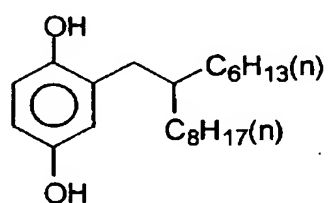
Cpd-F



Cpd-G



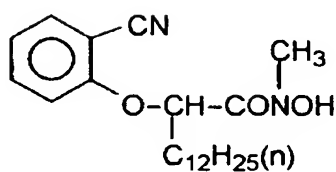
Cpd-H



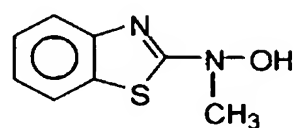
【 0 1 8 5】

【化 4 2】

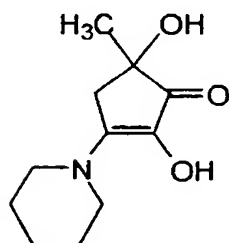
Cpd-I



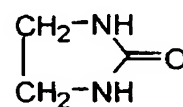
Cpd-J



Cpd-K



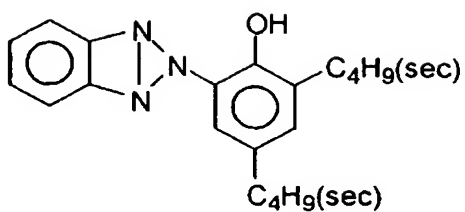
Cpd-L



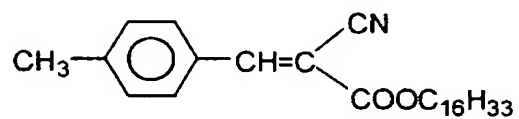
【 0 1 8 6】

【化 4 3】

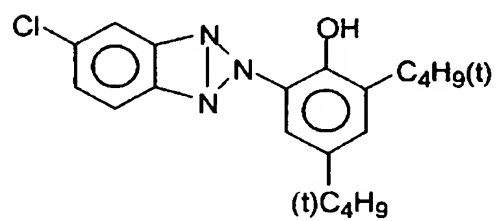
U-1



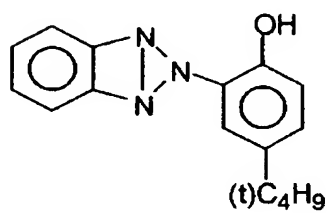
U-2



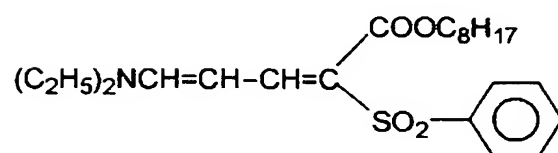
U-3



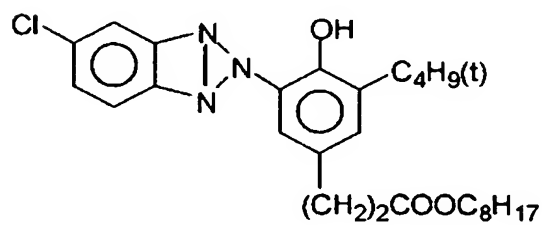
U-4



U-5



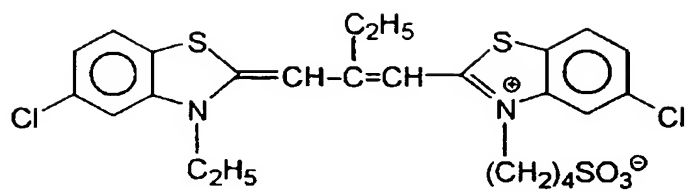
U-6



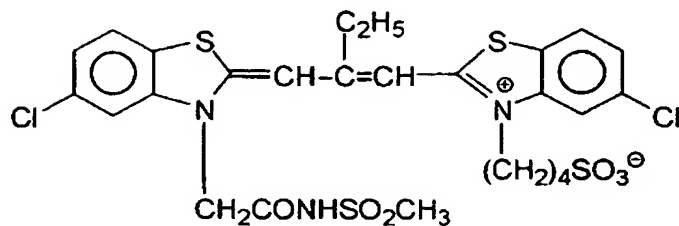
【0187】

【化 4 4】

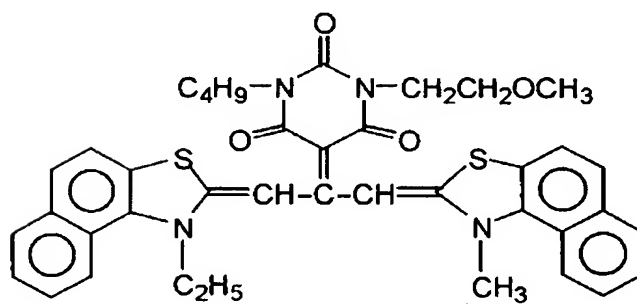
S-1



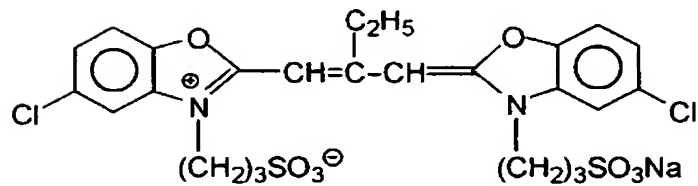
S-2



S-3



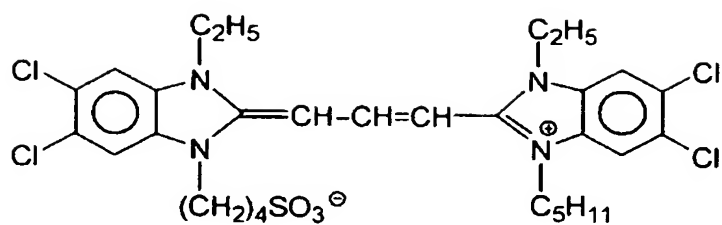
S-4



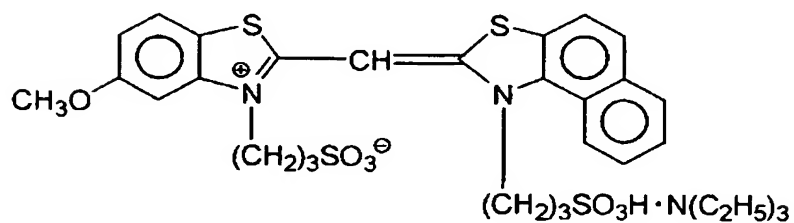
【0188】

【化 4 5】

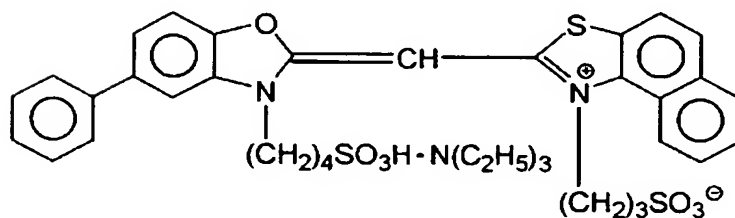
S-5



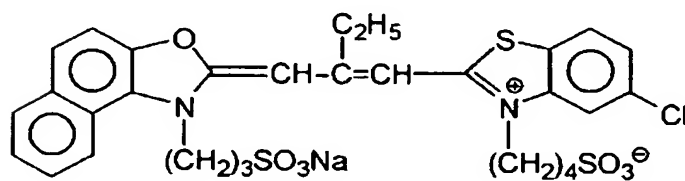
S-6



S-7



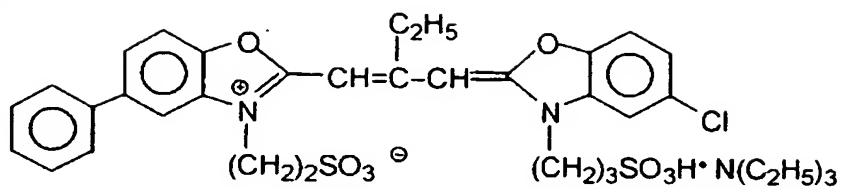
S-8



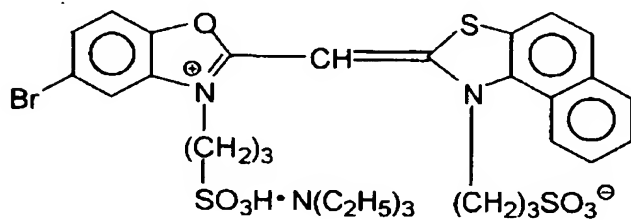
【0189】

【化 4 6】

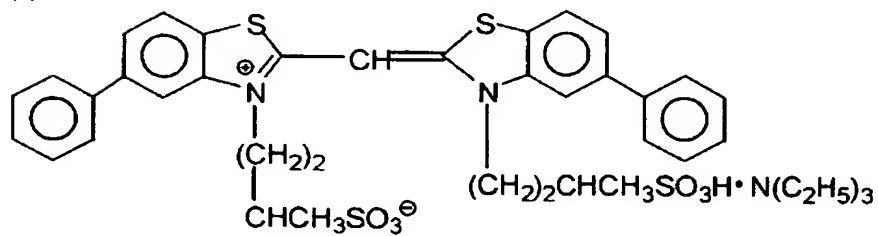
S-9



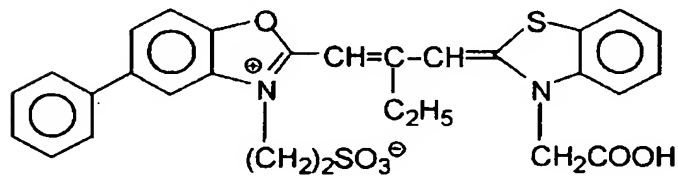
S-10



S-11



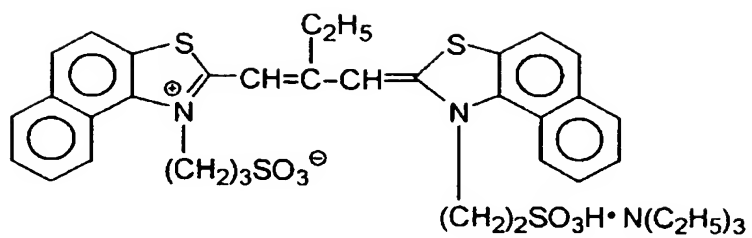
S-12



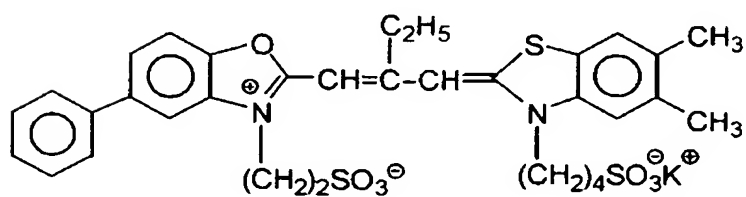
【 0 1 9 0 】

【化 4 7】

S-13



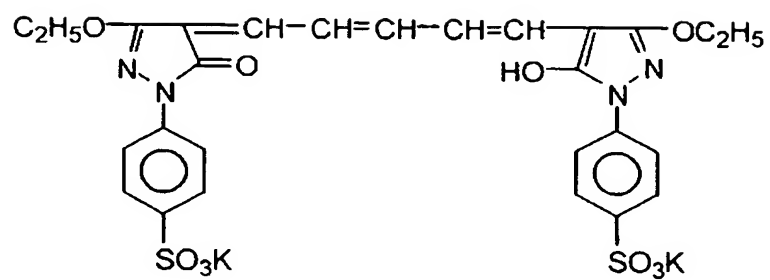
S-14



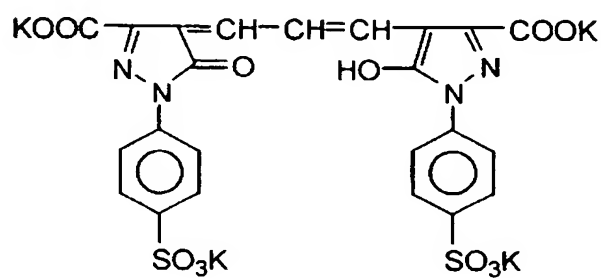
【 0 1 9 1 】

【化 4 8】

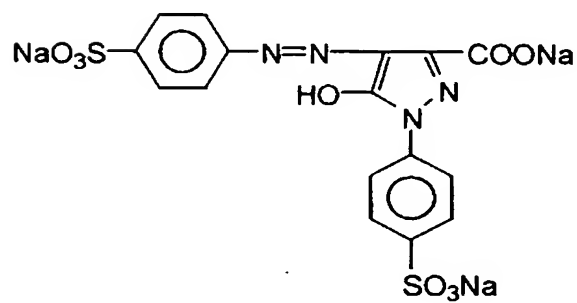
D-1



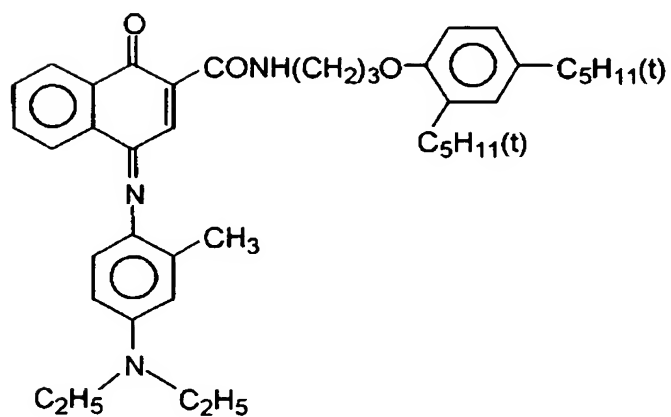
D-2



D-3



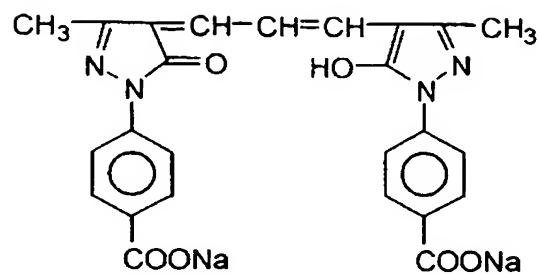
D-4



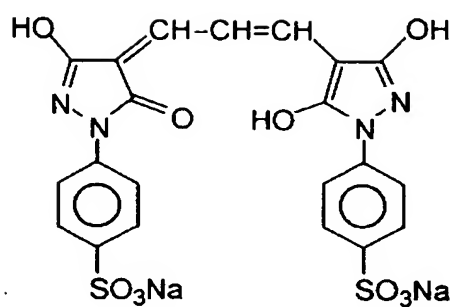
【0192】

【化 49】

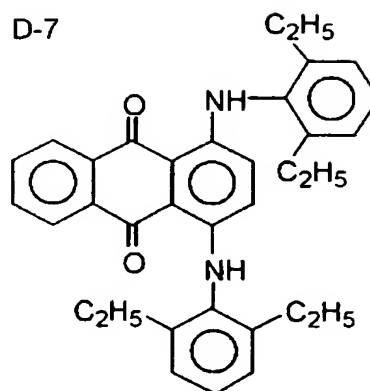
D-5



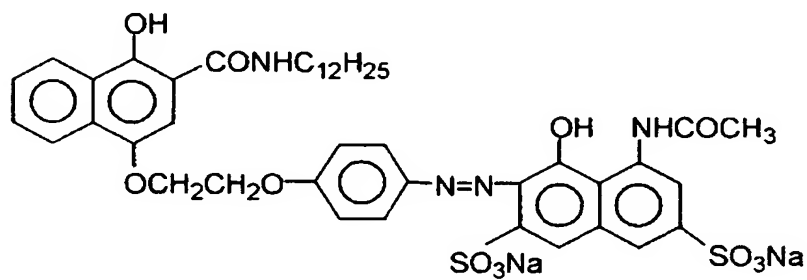
D-6



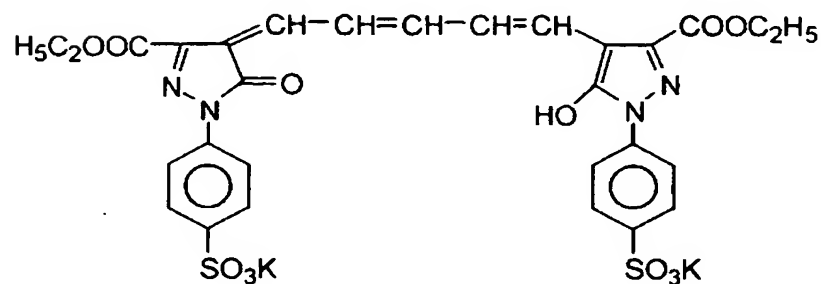
D-7



D-8



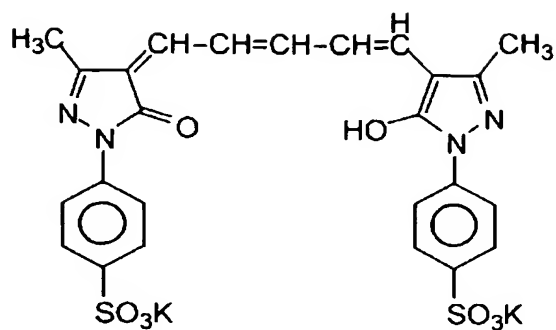
D-9



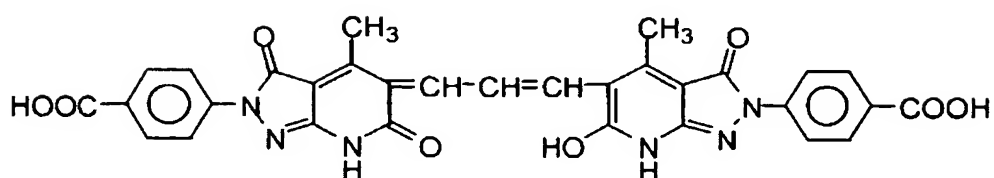
【0193】

【化 50】

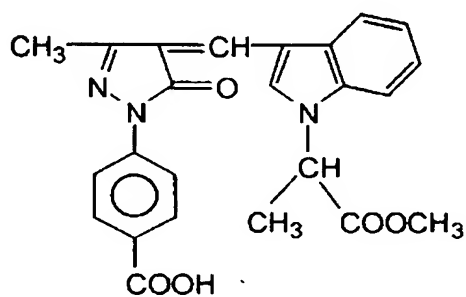
D-10



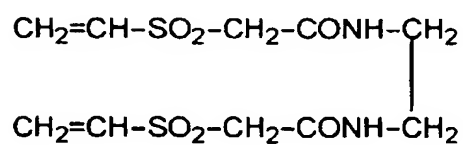
E-1



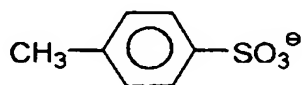
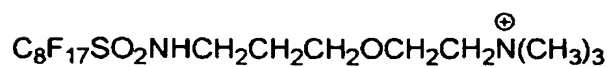
E-2



H-1



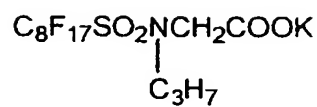
W-1



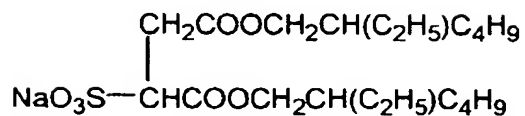
【0194】

【化 5 1】

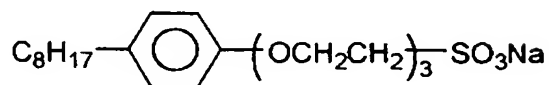
W-2



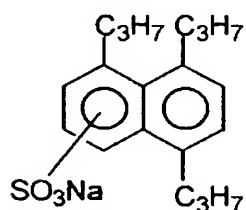
W-3



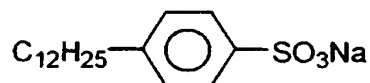
W-4



W-5



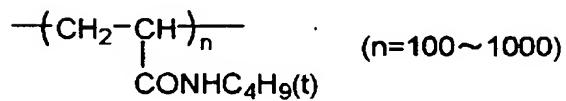
W-6



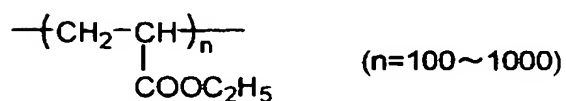
W-7



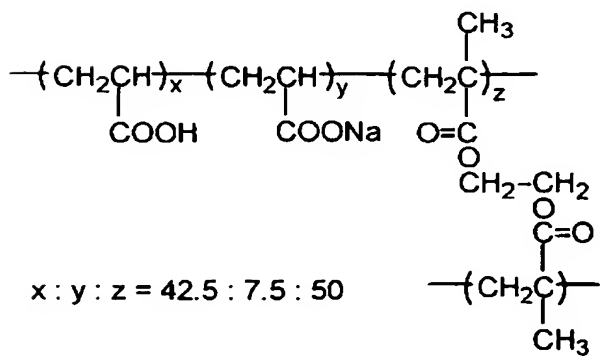
P-1



P-2



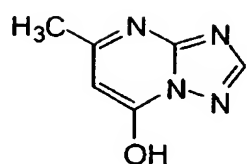
P-3



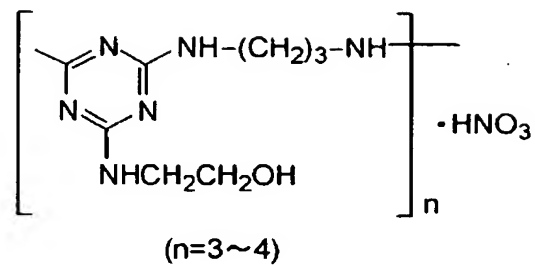
【 0 1 9 5 】

【化 5 2】

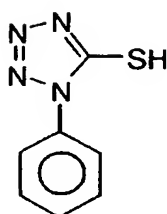
F-1



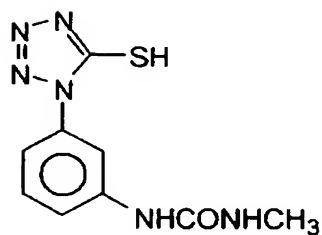
F-2



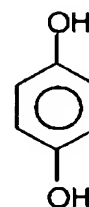
F-3



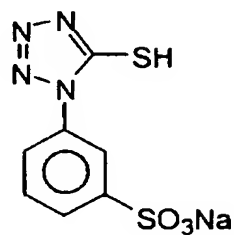
F-4



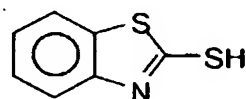
F-5



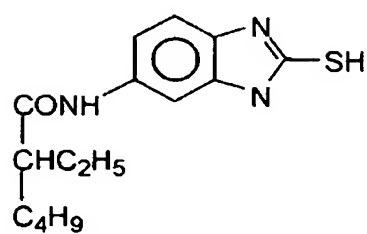
F-6



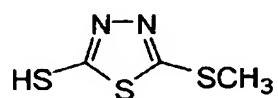
F-7



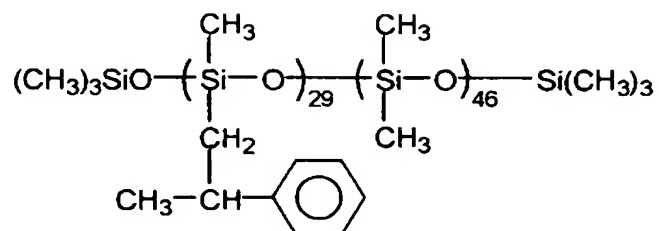
F-8



F-9



SO-1



【0196】

有機固体分散染料の分散物の調製

(染料 E - 1 の微結晶固体分散物の調製)

染料 E - 1 のウェットケーキ (E - 1 の正味量として 2 7 0 g) に B A S F 社製 Pluronic F88 (エチレンオキシド-プロピレンオキシド ブロック共重合体) 1 0 0 g および水を加えて攪拌し 4 0 0 0 g とした。次に、アイメックス (株) 製 ウルトラビスコミル (U V M - 2) に平均粒径 0 . 5 mm のジルコニアビーズを 1 7 0 0 mL 充填し、スラリーを通して周速約 1 0 m / sec、吐出量 0 . 5 L / min で 2 時間粉碎した。ビーズを濾過して除き、水を加えて染料濃度 3 % に希釈した後、安定化のために 9 0 °C で 1 0 時間加熱した。得られた染料微粒子の平均粒径は 0 . 3 0 μ m であり、粒径の分布の広さ (粒径標準偏差 \times 1 0 0 / 平均粒径) は 2 0 % であった。

【 0 1 9 7 】

(染料 E - 2 の微結晶固体分散物の調製)

水を 3 0 質量% 含む E - 2 のウェットケーキ 1 4 0 0 g に水及び W - 4 を 2 7 0 g 加えて攪拌し、E - 2 濃度 4 0 質量% のスラリーとした。次に分碎機、アイメックス (株) 製 ウルトラビスコミル (U V M - 2) に平均粒径 0 . 5 mm のジルコニアビーズを 1 7 0 0 mL 充填し、スラリーを通して周速約 1 0 m / s e c、吐出量 0 . 5 L / m i n で 8 時間粉碎した。これをイオン交換水で、2 0 質量% に希釈し、染料 E - 2 の微結晶固体分散物を得た。平均粒子サイズは、0 . 1 5 μ m であった。

【 0 1 9 8 】

次に試料 A 1 0 1 の第 4、5、6 層のカプラーおよび高沸点有機溶媒を表 3 に示した通りに置き換え試料 A 1 0 2 を作成した。カプラーの置き換えにあたっては、下記現像処理 - A で処理した場合のシアン の最大濃度が等しくなるように置き換えた。同じ感色性層の中の高感度層、中間度層、低感度層のカプラーの比率は試料 A 1 0 1 と同じになるように置き換えた。また高沸点有機溶媒も表 3 に示した通りに置き換えた。カプラーに対する質量比で示した。A g 量は表 3 に示すように変更した。その他、特に示した以外の添加剤は試料 A 1 0 1 から変えなかった。

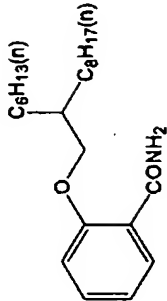
【 0 1 9 9 】

【表 3】

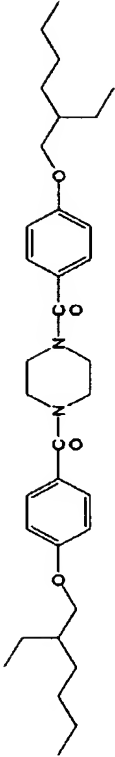
表 3

試料	第 4、5、6 層 カプラー	高沸点有機溶媒 () 内はカプラーに対する質量比	第 4、5、6 層 Ag 量
A101	C-1	oil-2 (0.1)	—
A102	CC-2	oil-A (0.35) oil-B (0.20) 添加物-C (0.10)	各層とも試料 A101 に対して 0.7 倍に減らした

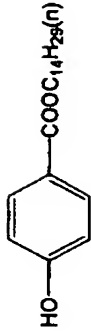
oil-A



oil-B



添加物-C



【0200】

本実施例では下記の現像処理-Aを施した。処理にあたっては試料A101と

A102の60%を白色光で完全に露光したものをそれぞれ1:1の割合で、補充量がタンク容量の5倍になるまで通した後に使用した。

【0201】

処理工程	時間	温度	タンク容量	補充量
第一現像	6分	38℃	195 L	2200mL/m ²
第一水洗	2分	38℃	55 L	4000mL/m ²
反 転	2分	38℃	90 L	1100mL/m ²
発色現像	6分	38℃	180 L	1500mL/m ²
前漂白	2分	38℃	70 L	1100mL/m ²
漂 白	6分	38℃	160 L	220mL/m ²
定 着	4分	38℃	120 L	1100mL/m ²
第二水洗	4分	38℃	100 L	4000mL/m ²
最終リンス	1分	25℃	45 L	1100mL/m ²

【0202】

各処理液の組成は以下の通りであった。

〔第一現像液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
ニトリローN, N, N-トリメチレンホスホン酸		
・ 5ナトリウム塩	1.5 g	1.5 g
ジエチレントリアミン五酢酸・ 5ナトリウム塩	2.0 g	2.0 g
亜硫酸ナトリウム	30 g	30 g
ハイドロキノン・モノスルホン酸カリウム	20 g	20 g
炭酸カリウム	15 g	20 g
重炭酸カリウム	12 g	15 g
1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル -3-ピラゾリドン		
	1.5 g	2.0 g
臭化カリウム	2.5 g	1.4 g
チオシアン酸カリウム	1.2 g	1.2 g
沃化カリウム	2.0 mg	—
ジエチレングリコール	13 g	15 g

水を加えて	1000mL	1000mL
pH	9.60	9.60

pHは硫酸又は水酸化カリウムで調整した。

【0203】

〔反転液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
ニトリローN, N, N-トリメチレンホスホン酸		タンク液
・ 5ナトリウム塩	3.0 g	に同じ
塩化第一スズ・2水塩	1.0 g	
p-アミノフェノール	0.1 g	
水酸化ナトリウム	8 g	
氷酢酸	15mL	
水を加えて	1000mL	
pH	6.00	

pHは酢酸又は水酸化ナトリウムで調整した。

【0204】

〔発色現像液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
ニトリローN, N, N-トリメチレンホスホン酸		
・ 5ナトリウム塩	2.0 g	2.0 g
亜硫酸ナトリウム	7.0 g	7.0 g
リン酸3ナトリウム・12水塩	36 g	36 g
臭化カリウム	1.0 g	—
沃化カリウム	90 mg	—
水酸化ナトリウム	3.0 g	3.0 g
シトラジン酸	1.5 g	1.5 g
N-エチルーN-(β -メタンスルホンアミドエチル)		
—3-メチルー4-アミノアニリン・3/2硫酸・		
1水塩	10 g	10 g
3, 6-ジチアオクタン-1, 8-ジオール	1.0 g	1.0 g
水を加えて	1000mL	1000mL

p H 11.80 12.00

p Hは硫酸又は水酸化カリウムで調整した。

【0205】

〔前漂白〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
エチレンジアミン 4 酢酸・2 ナトリウム塩・2 水塩	8.0 g	8.0 g
亜硫酸ナトリウム	6.0 g	8.0 g
1-チオグリセロール	0.4 g	0.4 g
ホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウム付加物	30 g	35 g
水を加えて	1000mL	1000mL
p H	6.50	6.50

p Hは酢酸又は水酸化ナトリウムで調整した。

【0206】

〔漂白液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
エチレンジアミン 4 酢酸・2 ナトリウム塩・2 水塩	2.0 g	4.0 g
エチレンジアミン 4 酢酸・Fe(III)・アンモニウム ・2 水塩	120 g	240 g
臭化カリウム	100 g	200 g
硝酸アンモニウム	10 g	20 g
水を加えて	1000mL	1000mL
p H	5.70	5.50

p Hは硝酸又は水酸化ナトリウムで調整した。

【0207】

〔定着液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
チオ硫酸アンモニウム	80 g	タンク液に同じ
亜硫酸ナトリウム	5.0 g	〃
重亜硫酸ナトリウム	5.0 g	〃
水を加えて	1000mL	〃
p H	6.60	

p Hは酢酸又はアンモニア水で調整した。

【0208】

〔安定液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン	0.02 g	0.03 g
ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル (平均重合度 10)	0.3 g	0.3 g
ポリマレイン酸 (平均分子量 2,000)	0.1 g	0.15 g
水を加えて	1000mL	1000mL
pH	7.0	7.0

【0209】

なお、上記現像処理工程では、各浴は連続的に液を循環させ攪拌し、更に各タンクの下面には直径0.3mmの小孔を1cm間隔であけた発泡管を配置し、連続的に窒素ガスを発泡させて攪拌した。前漂白浴と第二水洗浴は発泡攪拌は行わなかった。

【0210】

B. 複製用感光材料の作成方法

以下のような複製用ハロゲン化銀カラー感光材料、試料B101を作成した。

下塗りを施した厚み195 μ mの三酢酸セルロースフィルム支持体上に、表4ないし表5に示したハロゲン化銀乳剤を用い、下記の組成の各層よりなる多層カラー感光材料試料B101を作成した。数字はm²当りの添加量を表わす。なお添加した化合物の効果は記載した用途に限らない。

【0211】

第1層：ハレーション防止層

黒色コロイド銀	銀量	0.28 g
ゼラチン		2.25 g
紫外線吸収剤U1-1		0.05 g
紫外線吸収剤U1-2		0.02 g
紫外線吸収剤U1-3		0.04 g
高沸点有機溶媒Oil1-1		0.03 g
高沸点有機溶媒Oil1-3		0.08 g

染料 E 1-1 の微結晶固体分散物 0.05 g

【0212】

第2層：中間層

ゼラチン 0.39 g

化合物 C p d 1-A 1.1 mg

高沸点有機溶媒 O i l 1-2 0.02 g

染料 D 1-1 9.0 mg

【0213】

第3層：中間層

粒子表面をかぶらされた沃臭化銀乳剤粒子 銀量 0.03 g

(平均粒子直径 0.06 μ m、沃化銀含有率 1 モル%)

ゼラチン 0.45 g

【0214】

第4層：低感度赤感性乳剤層

乳剤 A 1 銀量 0.33 g

ゼラチン 0.68 g

カプラー C p-1 0.06 g

カプラー C p-2 0.15 g

化合物 C p d 1-B 5.0 mg

化合物 C p d 1-C 1.0 mg

化合物 C p d 1-D 0.01 g

高沸点有機溶媒 O i l 1-3 0.05 g

【0215】

第5層：中感度赤感性乳剤層

乳剤 B 1 銀量 0.34 g

乳剤 C 1 銀量 0.09 g

ゼラチン 1.46 g

カプラー C p-1 0.30 g

カプラー C p-2 0.30 g

化合物 C p d 1 - C	2. 0 m g
高沸点有機溶媒 O i l 1 - 3	0. 1 0 g

【0216】

第6層：高感度赤感性乳剤層

乳剤 D 1	銀量	0. 3 7 g
乳剤 E 1	銀量	0. 2 1 g
ゼラチン		1. 4 5 g
カプラー C p - 1		0. 1 8 g
カプラー C p - 2		0. 4 0 g
カプラー C p - 3		0. 0 2 g
化合物 C p d 1 - D		3. 0 m g
高沸点有機溶媒 O i l 1 - 3		0. 1 3 g

【0217】

第7層：中間層

ゼラチン	0. 4 0 g
混色防止剤 C p d 1 - E	0. 0 2 g
高沸点有機溶媒 O i l 1 - 1	0. 0 2 g
染料 E 1 - 2 の固体分散物	0. 0 1 g

【0218】

第8層：中間層

黄色コロイド銀	銀量	0. 0 4 g
ゼラチン		1. 2 0 g
化合物 C p d 1 - C		0. 1 5 g
高沸点有機溶媒 O i l 1 - 2		0. 4 6 g
染料 E 1 - 1 の固体分散物		0. 1 0 g
添加物 M 1 - 1		0. 0 5 g

【0219】

第9層：低感度緑感性乳剤層

乳剤 F 1	銀量	0. 4 0 g
--------	----	----------

表面及び内部をかぶらせた沃臭化銀乳剤粒子 銀量 0.04 g
(平均粒子直径 0.1 μ m、沃化銀含有率 1 モル%)

ゼラチン	1.60 g
カプラー C p-4	0.02 g
カプラー C p-5	0.10 g
カプラー C p-6	0.02 g
カプラー C p-7	0.15 g
化合物 C p d l-C	0.9 mg
化合物 C p d l-F	9.0 mg
高沸点有機溶媒 O i l l-3	0.23 g

【0220】

第10層：中感度緑感性乳剤層

乳剤 G 1	銀量	0.37 g
乳剤 H 1	銀量	0.12 g
ゼラチン		0.93 g
カプラー C p-4		0.25 g
カプラー C p-5		0.02 g
カプラー C p-7		0.02 g
化合物 C p d l-C		0.6 mg
化合物 C p d l-F		7.0 mg
高沸点有機溶媒 O i l l-3		0.12 g

【0221】

第11層：高感度緑感性乳剤層

乳剤 I 1	銀量	0.37 g
乳剤 J 1	銀量	0.28 g
ゼラチン		1.74 g
カプラー C p-4		0.40 g
カプラー C p-5		0.02 g
カプラー C p-7		0.02 g

化合物 C p d 1 - C	1. 3 m g
化合物 C p d 1 - F	0. 0 2 g
高沸点有機溶媒 O i l 1 - 3	0. 2 6 g

【0222】

第12層：中間層

ゼラチン	0. 3 9 g
化合物 C p d 1 - C	0. 0 2 g
ホルマリンスカベンジャー C p d 1 - G	1. 2 0 g
ホルマリンスカベンジャー C p d 1 - H	0. 3 8 g
高沸点有機溶媒 O i l 1 - 2	0. 0 9 g
添加物 M 1 - 1	0. 1 1 g

【0223】

第13層：イエローフィルター層

黄色コロイド銀	銀量	0. 1 9 g
ゼラチン		0. 0 5 g
混色防止剤 C p d 1 - E		0. 0 5 g
混色防止剤 C p d 1 - I		0. 0 1 g
高沸点有機溶媒 O i l 1 - 2		0. 0 2 g
染料 E 1 - 3 の微結晶固体分散物		0. 0 5 g
添加物 M 1 - 1		0. 6 3 g

【0224】

第14層：中間層

沃臭化銀乳剤粒子	銀量	0. 1 0 g
(平均粒子直径 0. 0 6 μ m、沃化銀含有率 1 モル%)		
ゼラチン		0. 3 3 g
混色防止剤 C p d 1 - E		0. 0 3 g

【0225】

第15層：低感度青感性乳剤層

乳剤 K 1	銀量	0. 2 5 g
--------	----	----------

乳剤 L 1	銀量	0. 1 2 g
乳剤 M 1	銀量	0. 1 2 g
ゼラチン		1. 5 7 g
カプラー C p - 8		0. 6 3 g

【0226】

第16層：高感度青感性乳剤層

乳剤 M 1	銀量	0. 1 0 g
乳剤 N 1	銀量	0. 1 3 g
乳剤 O 1	銀量	0. 3 0 g
ゼラチン		1. 9 2 g
カプラー C p - 8		1. 0 0 g
カプラー C p - 9		0. 1 0 g
カプラー C p - 1 0		0. 1 0 g

【0227】

第17層：第1保護層

ゼラチン		1. 3 7 g
紫外線吸収剤 U 1 - 1		0. 0 2 g
紫外線吸収剤 U 1 - 4		0. 0 1 g
紫外線吸収剤 U 1 - 5		0. 0 4 g
染料 D 1 - 2		0. 0 1 g
染料 D 1 - 3		0. 0 2 g
染料 D 1 - 4		5. 0 m g
染料 D 1 - 5		5. 0 m g
染料 D 1 - 6		0. 0 2 g

【0228】

第18層：第2保護層

コロイド銀	銀量	0. 1 m g
沃臭化銀乳剤粒子	銀量	0. 1 0 g

(平均粒子直径 0. 0 6 μ m、沃化銀含有率 1 モル%)

ゼラチン 0.66 g

【0229】

第19層: 第3保護層

ゼラチン 1.39 g

ポリメチルメタクリレート (平均粒径 1.5 μ m)

8.0 mg

メチルメタクリレートとメタクリレートの6:4の共重合体

(平均粒径 1.5 μ m) 0.23 g

シリコンオイル 0.03 g

界面活性剤W1-1 3.0 mg

界面活性剤W1-2 6.0 mg

【0230】

また、すべての乳剤層には上記組成物の他に添加剤F1-1～F1-11を添加した。試料B101において化合物F1-6は第19層に感光性ハロゲン化銀1モル当たり0.3ミリモルになるように添加した。

【0231】

さらに各層には上記組成物の他にゼラチン硬化剤H1-1及び塗布用、乳化用界面活性剤W1-3～W1-7を添加した。

更に防腐、防黴剤としてフェノール、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、2-フェノキシエタノール、フェネチルアルコール、p-安息香酸ブチルエステルを添加した。

【0232】

また、支持体の反対側にはバック層として以下の層を塗布した。

B-1層: バック層

酸処理ゼラチン 2.0 g

紫外線吸収剤U1-1 0.1 g

紫外線吸収剤U1-2 0.05 g

紫外線吸収剤U1-3 0.03 g

高沸点有機溶媒Oil1-1 0.1 g

添加剤	M 1 - 1	0 . 6 g
添加剤	M 1 - 2	0 . 7 g

【 0 2 3 3 】

B - 2 層：バック第 1 保護層

酸処理ゼラチン	9 . 0 g
---------	---------

【 0 2 3 4 】

B - 3 層：バック第 2 保護層

アルカリ処理ゼラチン	1 . 5 g
ポリメチルメタクリレート（平均粒径 1 . 5 μ m）	0 . 0 2 g
メチルメタクリレートとメタクリレート 6 : 4 の 共重合体（平均粒径 1 . 5 μ m）	0 . 0 5 g
硫酸バリウム・ストロンチウムの粒子 （平均粒径 1 . 4 μ m）	0 . 1 5 g
界面活性剤 W 1 - 2	5 m g
界面活性剤 W 1 - 3	5 0 m g

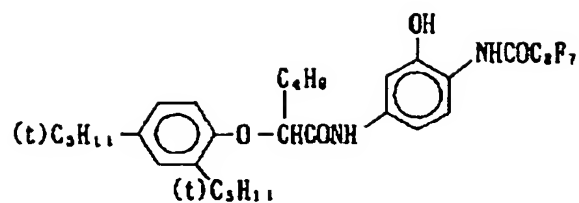
【 0 2 3 5 】

試料 B 1 0 1 の各層には上記塗布組成物以外に、塩化ナトリウム、硝酸カリウム、塩化カルシウム、塗布用界面活性剤 W 1 - 6、乳化用界面活性剤 W 1 - 4、およびゼラチン硬膜剤 H 1 - 1 を添加した。また、各層には防腐、防黴剤として、フェノール、1, 2 - ベンズイソチアゾリン - 3 - オン、2 - フェノキシエタノール、イソチオシアン酸フェニルおよびフェネチルアルコールを添加した。

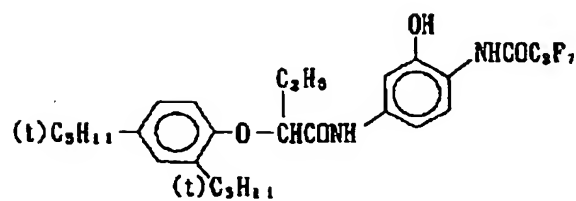
【 0 2 3 6 】

【化 53】

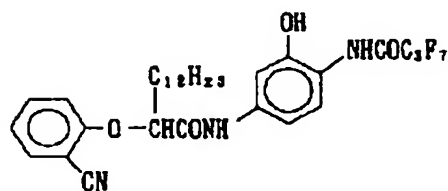
Cp-1



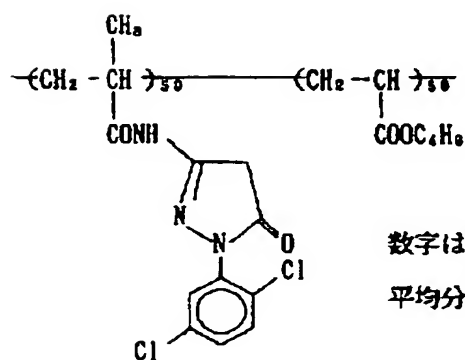
Cp-2



Cp-3



Cp-4

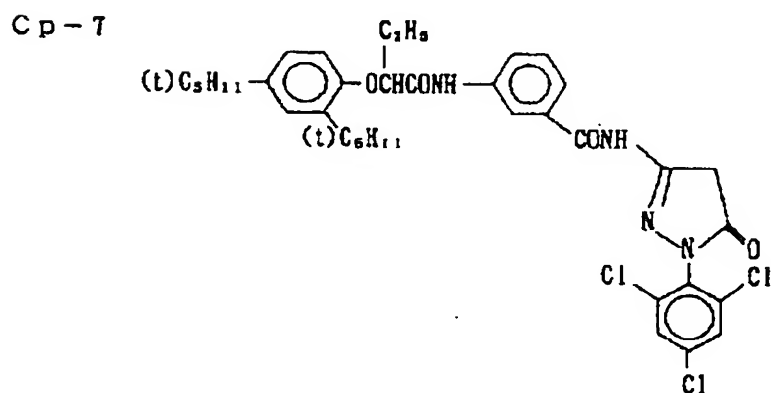
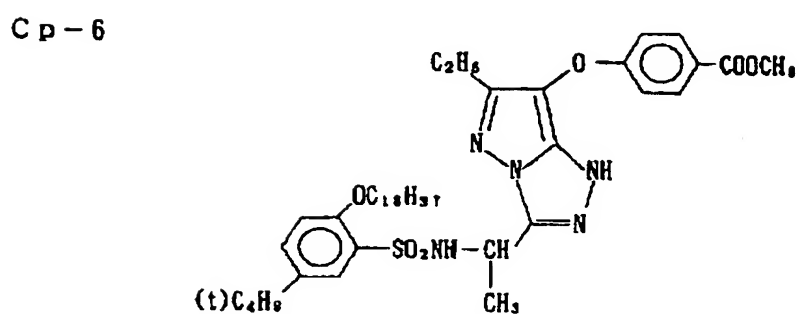
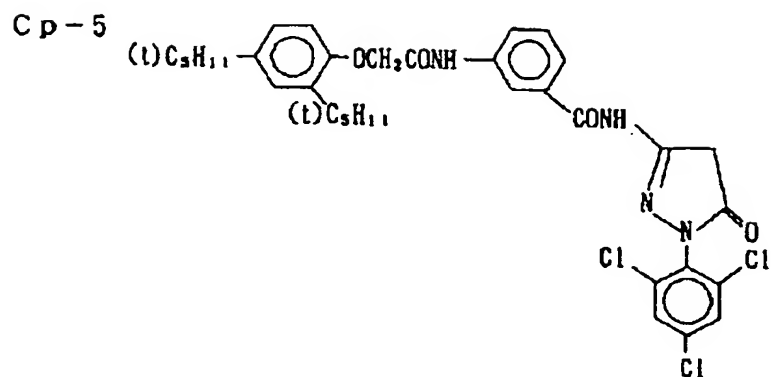


数字は重量%

平均分子量: 約25,000

【0237】

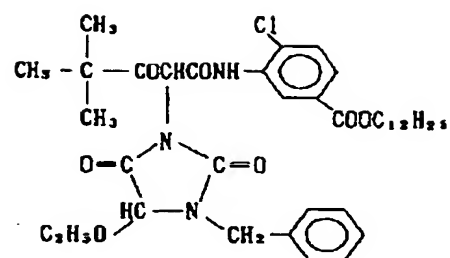
【化 5 4】



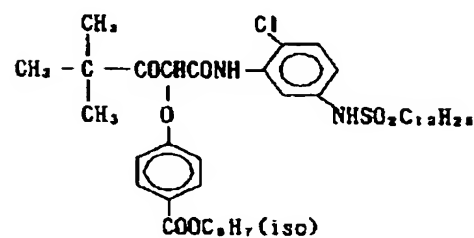
【0238】

【化 55】

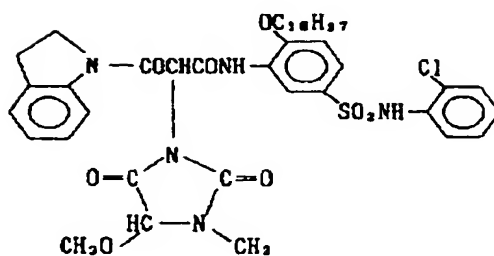
Cp-8



Cp-9



Cp-10



【0239】

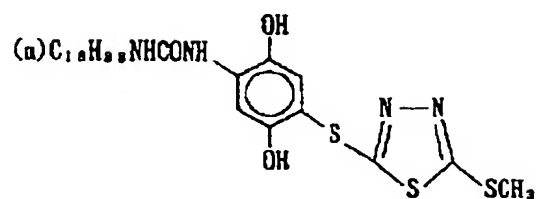
【化 56】

O i l l - 1 フタル酸ジブチル

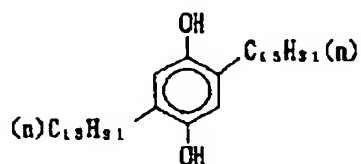
O i l l - 2 $(\text{iso-C}_8\text{H}_{17})_2\text{P=O}$

O i l l - 3 リン酸トリクレジル

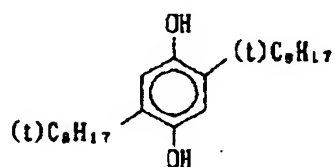
C p d l - A



C p d l - B



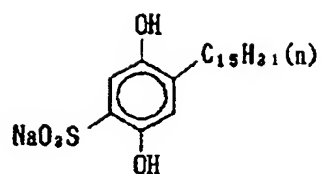
C p d l - C



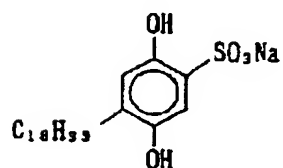
【 0 2 4 0 】

【化 57】

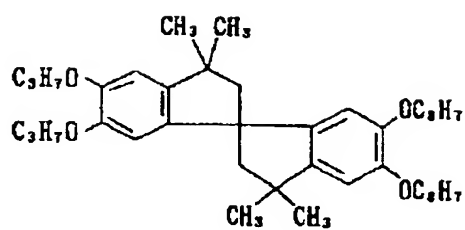
Cpd1-D



Cpd1-E



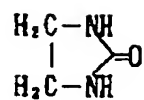
Cpd1-F



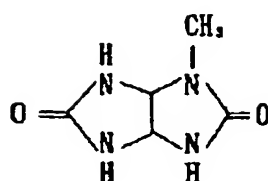
【0241】

【化 58】

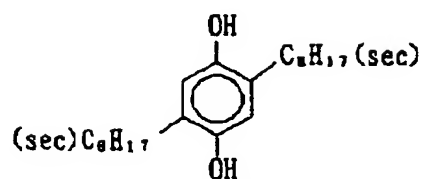
Cpd1-G



Cpd1-H



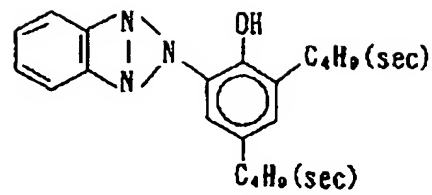
Cpd1-I



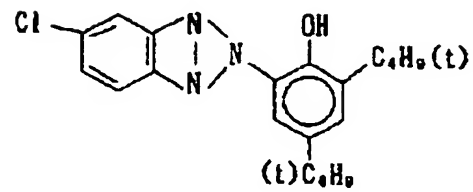
【0242】

【化 59】

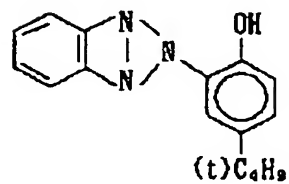
U 1-1



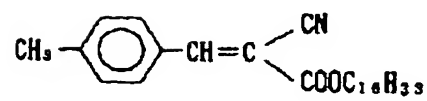
U 1-2



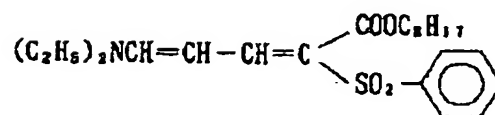
U 1-3



U 1-4



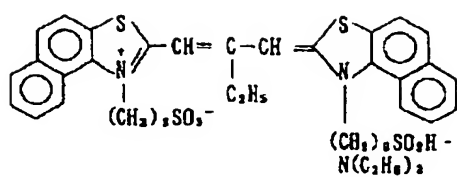
U 1-5



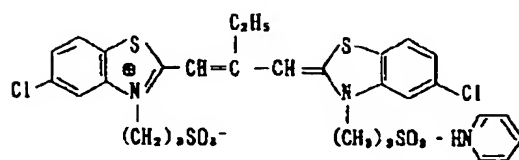
【 0 2 4 3 】

【化 60】

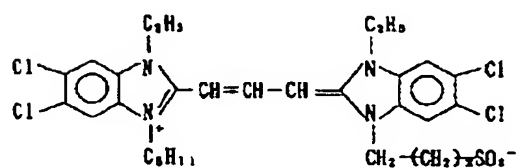
S1-1



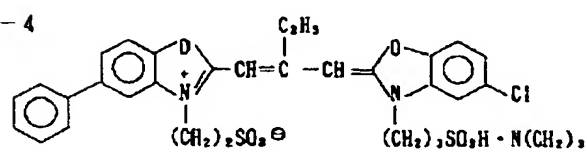
S1-2



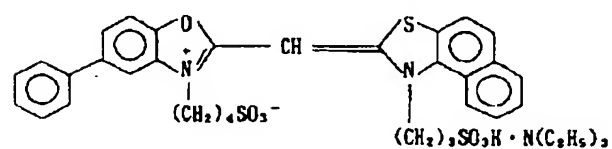
S - 3



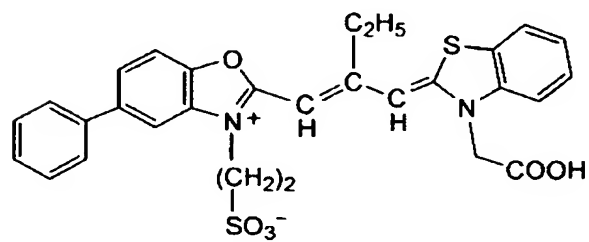
S1-4



S1-5



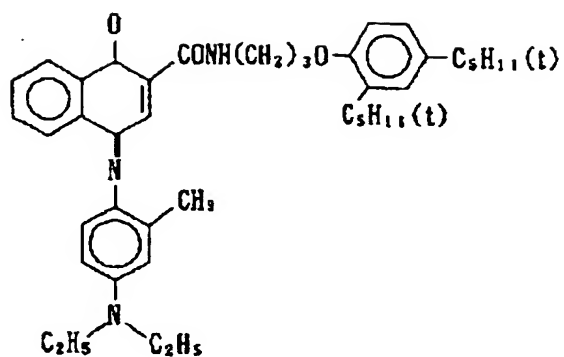
S1-6



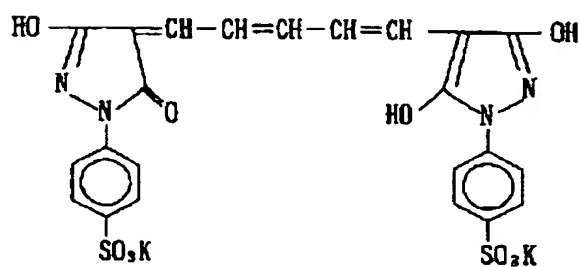
【0244】

【化 6 1】

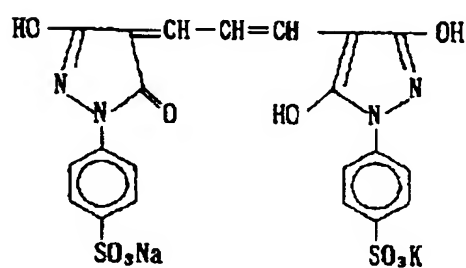
D1-1



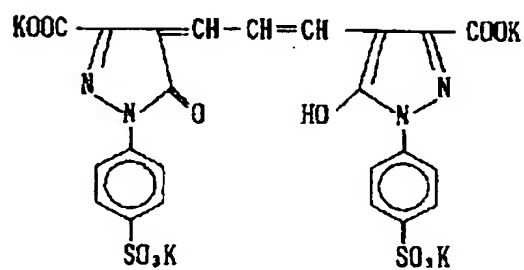
D1-2



D1-3



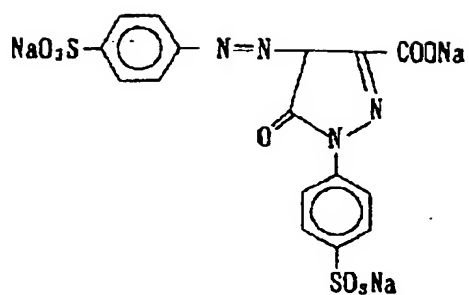
D1-4



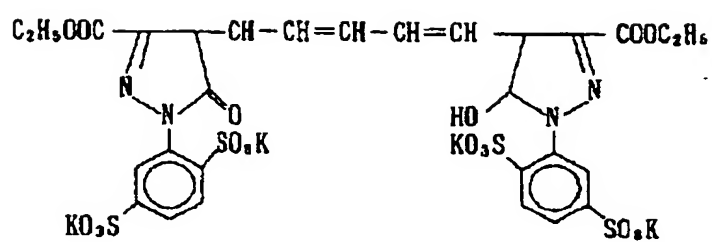
【0 2 4 5】

【化 6 2】

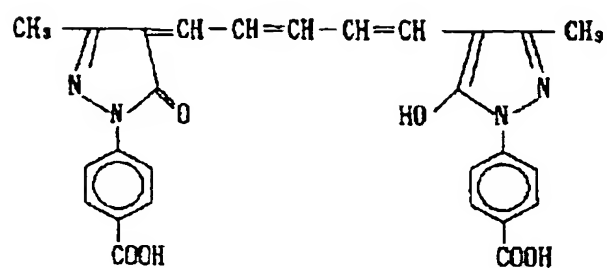
D 1-5



D 1-6



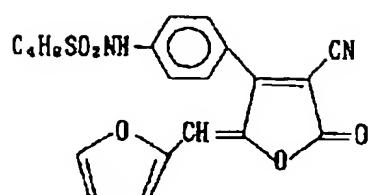
E 1-1



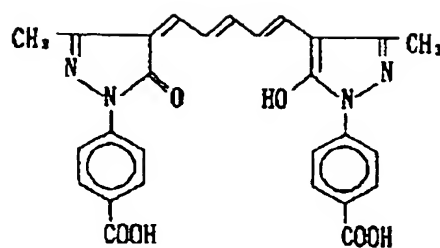
【 0 2 4 6 】

【化 6 3】

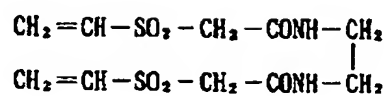
E1-2



E1-3



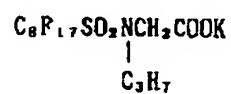
H1-1



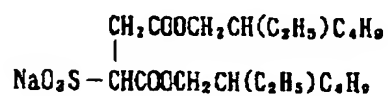
W1-1



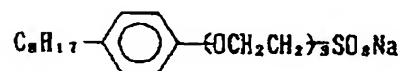
W1-2



W1-3



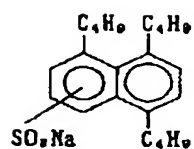
W1-4



【0 2 4 7】

【化 6 4】

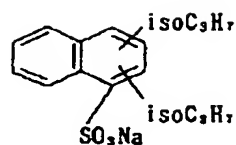
W 1-5



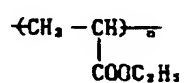
W 1-6



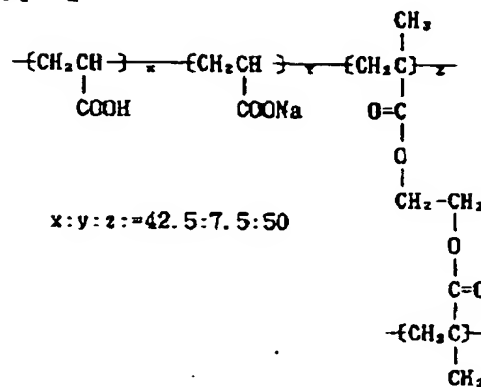
W 1-7



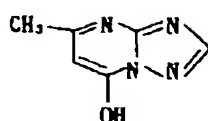
M 1-1



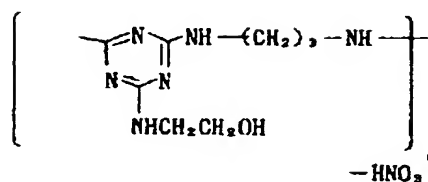
M 1-2



F 1-1



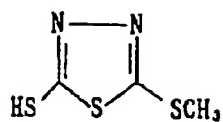
F 1-2



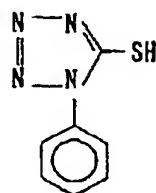
【0 2 4 8】

【化 65】

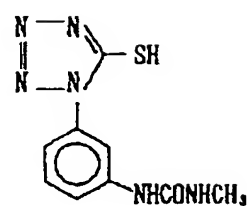
F1-3



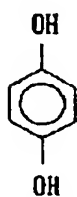
F1-4



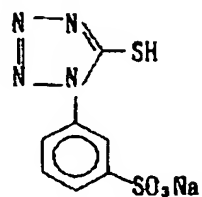
F1-5



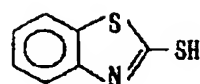
F1-6



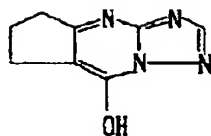
F1-7



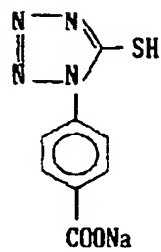
F1-8



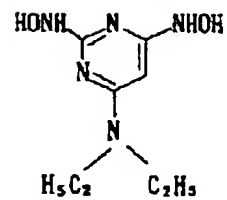
F1-9



F1-10



F1-11



【0249】

【表 4】

表 4

乳剤名	粒子の特徴	球相当平均 粒子直径 (μm)	変動係数 (%)	沃化銀 含有率 (%)
A1	表面低沃度 3 重構造単分散 立方体粒子	0.12	8	4.5
B1	表面低沃度 3 重構造単分散 立方体粒子	0.14	12	4.5
C1	4 重構造立方体粒子	0.28	15	4.5
D1	4 重構造立方体粒子	0.35	15	4.5
E1	多分散双晶粒子	1.15	28	3.0
F1	表面低沃度 3 重構造単分散 立方体粒子	0.32	12	2.0
G1	Rh 塩をドーブした表面低沃度 3 重構造立方体粒子	0.35	16	4.7
H1	4 重構造立方体粒子	0.43	12	4.7
I1	単分散平板粒子 アスペクト比 6.0	0.56	14	4.0
J1	単分散平板粒子 アスペクト比 9.0	1.20	18	3.0
K1	Rh 塩をドーブした表面低沃度 3 重構造立方体粒子	0.25	8	2.2
L1	表面低沃度 3 重構造立方体粒子	0.22	12	2.2
M1	表面低沃度 3 重構造立方体粒子	0.46	13	2.2
N1	多分散双晶粒子	0.72	25	1.5
O1	多分散平板粒子 アスペクト比 2.5	1.82	28	1.5

【0250】

【表 5】

表 5 各乳剤の分光増感

乳剤名	添加した増感色素	添加量 (10^{-4} モル/銀モル)
A1	S1-1/S1-2	4.0/4.0
B1	S1-1/S1-2	4.0/4.0
C1	S1-1/S1-2	1.9/1.9
D1	S1-1/S1-2	1.7/1.7
E1	S1-1/S1-2	1.7/0.6
F1	S1-3/S1-4	6.0/0.6
G1	S1-3/S1-4	5.0/0.5
H1	S1-3/S1-4	2.5/0.3
I1	S1-4	5.0
J1	S1-4	3.0
K1	S1-5	3.2
L1	S1-5	4.1
M1	S1-5	3.0
N1	S1-5	1.7
O1	S1-5	2.0

【0251】

試料B101に含有させる各カップラーと赤感性乳剤、赤感性層の各塗布量を第6表に示したように変更し試料B102～B106を作成した。尚各カップラーを変更する際は、各感色性層において下記方法に従い変更をした。

【0252】

(赤感性層)

Cp-1, 2 に対してはモル比で0.5倍、Cp-3 に対してはモル比で0.6倍となるようにCC-2に置き換えた。カップラーの置き換えに伴って高沸点有機溶媒も実施例1の試料A102に示したと同じように変更した。

【0253】

また各層の乳剤の比率は変えずに、試料B101に対して低感度層は0.8倍、中感度層は0.7倍、高感度層は0.6倍となるように乳剤塗布量を減らした

。

【0254】

(緑感性層)

Cp-4 に対してはモル比で 0.7 倍、Cp-5、6、7 に対してはモル比で 0.6 倍となるように MC-31、32 の混合物 (モル比で 1:1) に置き換えた。カプラーの置き換えに伴って高沸点有機溶媒 Oil-A をカプラー合計量に対し質量比で 0.20 倍となるように添加した。

【0255】

また各層の乳剤の比率は変えずに、試料 B101 に対して低感度層は 1.0 倍、中感度層は 0.8 倍、高感度層は 0.6 倍となるように乳剤塗布量を減らした。

。

【0256】

(青感性層)

Cp-8、9 に対してはモル比で 0.7 倍、Cp-10 に対してはモル比で 0.9 倍となるように YC-46 に置き換えた。

【0257】

また各層の乳剤の比率は変えずに、試料 B101 に対して低感度層、高感度層とも 0.8 倍となるように乳剤塗布量を減らした。

【0258】

なお第 6 表に記載されていない高沸点有機溶媒、添加剤、ゼラチン等は試料 B101 から変更していないことを表す。赤感性乳剤 A2～E2、A3～E3 は、それぞれ乳剤 A1～E1 に対し増感色素の添加量を表 7 に示すように変更した以外は同様な方法で調製した。

【0259】

【表 6】

表 6

試料	赤感性層乳剤	$\lambda_{\max}(\text{nm})$ ※	赤感性層カブラー			緑感性層カブラー			青感性層カブラー	
			低感度層	中感度層	高感度層	低感度層	中感度層	高感度層	低感度層	高感度層
B101	A1, B1, C1, D1, E1	675	Cp-1, 2	Cp-1, 2	Cp-1, 2, 3	Cp-4, 5, 6, 7	Cp-4, 5, 7	Cp-4, 5, 7	Cp-8	Cp-8, 9, 10
B102	A3, B3, C3, D3, E3	625	Cp-1, 2	Cp-1, 2	Cp-1, 2, 3	Cp-4, 5, 6, 7	Cp-4, 5, 7	Cp-4, 5, 7	Cp-8	Cp-8, 9, 10
B103	A2, B2, C2, D2, E2	665	Cp-1, 2	Cp-1, 2	Cp-1, 2, 3	Cp-4, 5, 6, 7	Cp-4, 5, 7	Cp-4, 5, 7	Cp-8	Cp-8, 9, 10
B104	A2, B2, C2, D2, E2	665	Cc-2	Cc-2	Cc-2	Cp-4, 5, 6, 7	Cp-4, 5, 7	Cp-4, 5, 7	Cp-8	Cp-8, 9, 10
B105	A2, B2, C2, D2, E2	665	Cc-2	Cc-2	Cc-2	MC-31, 32	MC-31, 32	MC-31, 32	Cp-8	Cp-8, 9, 10
B106	A2, B2, C2, D2, E2	665	Cc-2	Cc-2	Cc-2	MC-31, 32	MC-31, 32	MC-31, 32	YC-46	YC-46

※ λ_{\max} はD=0.5、1.0、1.5、2.0で測定したが、何れの濃度の値も同じであった。

【0260】

【表 7】

表 7

乳剤名	添加した増感色素	添加量 (10^{-4} モル/銀モル)
A2	S1-1/S1-2	2.0/6.0
B2	S1-1/S1-2	2.0/6.0
C2	S1-1/S1-2	1.0/3.0
D2	S1-1/S1-2	0.9/2.6
E2	S1-1/S1-2	0.9/1.5
A3	S1-2/S1-6	4.0/4.0
B3	S1-2/S1-6	4.0/4.0
C3	S1-2/S1-6	1.9/1.9
D3	S1-2/S1-6	1.7/1.7
E3	S1-2/S1-6	1.7/0.6

【0261】

上記感光材料は項目 A の画像形成方法と同様の処理を行い、複製画像を形成させた。

【0262】

C. 色再現性の評価

試料 A101、A102 を 35mm 幅に裁断しパトローネ形態に加工、カメラに装填してマクベス社製カラーチェッカーチャート、グレーチャート（濃度違いの 16 段ステップパターンのチャート）、花、風景などを撮影し各々前述の現像処理を施した。この際、全ての試料について、ビジュアル濃度 1.0 においてグレイバランスが合うように撮影時のフィルターを変えて撮影した。

【0263】

次に得られたオリジナル画像にタングステン光を透過させ、表 8 に示すような組み合わせで試料 B101～B106 にプリントし現像処理を行い複製を作成した。撮影条件は、オリジナルに A101、複製に B101 を用い、濃度 1.0 のステップが中性グレイに再現できるフィルター条件を求めた。

【0264】

この条件を用いて全ての実験を行った。

得られた複製のグレーチャートの各濃度のステップがオリジナルを再現しているか、また、カラーチェッカーチャート、花、風景などの複製が、オリジナルを再現しているかについて評価した。評価方法は、得られた画像を官能評価した。

(富士写真フィルム株式会社足柄研究所で画像評価に携わるもの10名とその助手5名にて評価し、一人10点の持ち点で採点し平均点を求めた。点数が高いほど、優れた画像であることを意味する。)

以上の結果をまとめて表8に示す。

【0265】

【表8】

表8

Run No.	オリジナル画像作製用感光材料	複製画像作製用感光材料	複製のグレイバランス	色再現性(色相, 彩度)	備考1	備考2
1	A101	B102	9.3	6.0		比較例
2	A102	B101	0	6.3	グレイが茶色になりすぎる	比較例
3	A102	B102	0	4.1	グレイが茶色になりすぎる	比較例
4	A102	B103	9.4	8.5		本発明
5	A102	B104	9.5	9.1		本発明
6	A102	B105	9.6	9.7		本発明
7	A102	B106	9.6	9.7		本発明

【0266】

表8より、本発明を用いるとグレイバランスが良好で、且つ色再現性に優れる複製を得られることが分かった。

【0267】

(実施例-2)

以下のようなオリジナル用ハロゲン化銀カラー感光材料、試料C101を作成した。

【0268】

試料C101の作製

①トリアセチルセルロースフィルムの作成

トリアセチルセルロースを通常の溶液流延法により、ジクロロメタン/メタノ

ール＝92/8（質量比）にトリアセチルセルロースを溶解（質量で13%）、可塑剤トリフェニルフォスフェートとビフェニルジフェニルフォスフェートを質量比2：1で、合計がトリアセチルセルロースに対して14%になるように添加したものをバンド法にて作成した。乾燥後の支持体の厚みは97 μ mであった。

【0269】

②下塗り層の内容

上記トリアセチルセルロースフィルムの両面に対して以下の下塗りを施した。数字は下塗り液1.0リットルあたりに含まれる重量を表す。

ゼラチン	10.0 g
サリチル酸	0.5 g
グリセリン	4.0 g
アセトン	700 ml
メタノール	200 ml
ジクロロメタン	80 ml
ホルムアルデヒド	0.1 mg
水を加えて	1.0リットル

【0270】

③バック層の塗布

上記のように下塗りを施した支持体の片面に以下に示すバック層を塗布した。

第1層	バインダー：酸処理ゼラチン（等電点9.0）	1.00 g
	ポリマーラテックスPX-2（平均粒径0.1 μ m）	0.13 g
	ポリマーラテックス：PX-4（平均粒径0.2 μ m）	0.23 g
	紫外線吸収剤UX-1	0.030 g
	紫外線吸収剤UX-2	0.010 g
	紫外線吸収剤UX-3	0.010 g
	紫外線吸収剤UX-4	0.020 g
	高沸点有機溶媒Oil X-2	0.030 g
	界面活性剤WX-2	0.010 g
	界面活性剤WX-4	3.0mg

【0271】

第2層	バインダー：酸処理ゼラチン（等電点9.0）	3.10 g
	ポリマーラテックス：PX-4（平均粒径 $0.2\mu\text{m}$ ）	0.11 g
	紫外線吸収剤UX-1	0.030 g
	紫外線吸収剤UX-3	0.010 g
	紫外線吸収剤UX-4	0.020 g
	高沸点有機溶媒Oil X-2	0.030 g
	界面活性剤WX-2	0.010 g
	界面活性剤WX-4	3.0mg
	染料DX-2	0.10 g
	染料DX-10	0.12 g
	硫酸カリウム	0.25 g
	塩化カルシウム	0.5mg
	水酸化ナトリウム	0.03 g

【0272】

第3層	バインダー：酸処理ゼラチン（等電点9.0）	3.30 g
	界面活性剤WX-2	0.020 g
	硫酸カリウム	0.30 g
	水酸化ナトリウム	0.03 g

【0273】

第4層	バインダー：石灰処理ゼラチン（等電点5.4）	1.15 g
	メタクリル酸とメチルメタクリレートの1:9の共重合体 （平均粒径 $2.0\mu\text{m}$ ）	0.040 g
	メタクリル酸とメチルメタクリレートの6:4の共重合体 （平均粒径 $2.0\mu\text{m}$ ）	0.030 g
	界面活性剤WX-2	0.060 g
	界面活性剤WX-1	7.0mg
	硬化剤HX-1	0.23 g

【0274】

④感光性乳剤層の塗布

バック層を塗布したのと反対側に、以下に示す感光性乳剤層を塗布し、試料 C 101 とした。数字は m^2 あたりの添加量を表す。なお添加した化合物の効果は記載した用途に限らない。

【0275】

以下に示したゼラチンは、分子量（質量平均分子量）10 万～20 万のものをを用いた。主な金属イオンの含有率は、カルシウム 2500～3000 ppm、鉄 1～7 ppm、ナトリウム 1500～3000 ppm であった。

またカルシウム含量が 1000 ppm 以下のゼラチンも併用した。

【0276】

各層は、含有せしめる有機化合物はゼラチンを含む乳化分散物（界面活性剤としては WX-2、WX-3、WX-4 を使用した）として調製し、感光性乳剤、黄色コロイド銀もそれぞれゼラチン分散物として調製し、これらを混合して記載した添加量を得られるようにした塗布液を調製し、塗布に供した。CpdX-H、O、P、Q、染料 DX-1, 2, 3, 5, 6, 8, 9, 10、HX-1, PX-3、FX-1～9 は水またはメタノール、ジメチルホルムアミド、エタノール、ジメチルアセトアミドなど適当な水混和性有機溶媒に溶解し、各層の塗布液に添加した。

【0277】

このように調整された各層のゼラチン濃度（ゼラチン固形分の質量／塗布液体積）は、2.5%～15.0% の範囲、また各塗布液の pH は、5.0～8.5 の範囲、ハロゲン化銀乳剤を含む層の塗布液においては、pH 6.0、温度 40℃ に調整したときの pAg の値は 7.0～9.5 の範囲であった。

塗布後は、温度 10℃～45℃ の範囲に保った多段階の乾燥工程にて乾燥し試料を得た。

【0278】

第 1 層：ハレーション防止層

黒色コロイド銀	0.20 g
---------	--------

ゼラチン	2.20 g
------	--------

化合物 C p d X - B	0.010 g
紫外線吸収剤 U X - 1	0.050 g
紫外線吸収剤 U X - 3	0.020 g
紫外線吸収剤 U X - 4	0.020 g
紫外線吸収剤 U X - 5	0.010 g
紫外線吸収剤 U X - 2	0.070 g
化合物 C p d X - F	0.20 g
高沸点有機溶媒 O i l X - 2	0.020 g
高沸点有機溶媒 O i l X - 6	0.020 g
染料 D X - 4	1.0m g
染料 D X - 8	1.0m g
染料 E X - 1 の微結晶固体分散物	0.05 g

【0279】

第2層：中間層

ゼラチン	0.4 g
化合物 C p d X - F	0.050 g
化合物 C p d X - R	0.020 g
化合物 C p d X - S	0.020 g
高沸点有機溶媒 O i l X - 6	0.010 g
高沸点有機溶媒 O i l X - 7	5.0m g
高沸点有機溶媒 O i l X - 8	0.020 g
染料 D X - 11	2.0m g
染料 D X - 7	4.0m g

【0280】

第3層：中間層

ゼラチン	0.4 g
------	-------

【0281】

第4層：感光性乳剤層

乳剤 R X	銀量	0.20 g
--------	----	--------

乳剤 S X	銀量	0.10 g
沃化銀乳剤粒子	銀量	0.050 g
(立方体粒子、平均球相当直径 0. 0 5 μ m)		
ゼラチン		0.5 g
化合物 C p d X - F		0.030 g
高沸点有機溶媒 O i l X - 6		0.010 g

【 0 2 8 2 】

第 5 層：感光性乳剤層

乳剤 U X	銀量	0.20 g
ゼラチン		0.4 g

【 0 2 8 3 】

第 6 層：中間層

ゼラチン	1.50 g
化合物 C p d X - M	0.10 g
化合物 C p d X - D	0.010 g
化合物 C p d X - K	3.0m g
化合物 C p d X - O	3.0m g
化合物 C p d X - T	5.0m g
紫外線吸収剤 U X - 6	0.010 g
高沸点有機溶媒 O i l X - 6	0.10 g
高沸点有機溶媒 O i l X - 3	0.010 g
高沸点有機溶媒 O i l X - 4	0.010 g

【 0 2 8 4 】

第 7 層：低感度赤感性乳剤層

乳剤 A X	銀量	0.15 g
乳剤 B X	銀量	0.10 g
乳剤 C X	銀量	0.15 g
黄色コロイド銀	銀量	1.0m g
ゼラチン		0.60 g

カプラー C X-1	0.15 g
カプラー C X-2	7.0m g
紫外線吸収剤 U X-2	3.0m g
化合物 C p d X-J	2.0m g
高沸点有機溶媒 O i l X-5	0.050 g
高沸点有機溶媒 O i l X-10	0.020 g

【0285】

第8層：中感度赤感性乳剤層

乳剤 C X	銀量	0.20 g
乳剤 D X	銀量	0.15 g
内部を被らせた臭化銀乳剤粒子 (立方体粒子、平均球相当直径 0.11 μ m)	銀量	0.010 g
ゼラチン		0.60 g
カプラー C X-1		0.15 g
カプラー C X-2		7.0m g
高沸点有機溶媒 O i l X-5		0.050 g
高沸点有機溶媒 O i l X-10		0.020 g
化合物 C p d X-T		2.0m g

【0286】

第9層：高感度赤感性乳剤層

乳剤 E X	銀量	0.15 g
乳剤 F X	銀量	0.20 g
ゼラチン		1.50 g
カプラー C X-1		0.70 g
カプラー C X-2		0.025 g
カプラー C X-3		0.020 g
カプラー C X-8		3.0m g
紫外線吸収剤 U X-1		0.010 g
高沸点有機溶媒 O i l X-5		0.25 g

高沸点有機溶媒 O i l X - 9	0.05 g
高沸点有機溶媒 O i l X - 1 0	0.10 g
化合物 C p d X - D	3.0m g
化合物 C p d X - L	1.0m g
化合物 C p d X - T	0.050 g
添加物 P X - 1	0.010 g
添加物 P X - 3	0.010 g
染料 D X - 8	1.0m g

【 0 2 8 7 】

第 1 0 層：中間層

ゼラチン	0.50 g
添加物 P X - 2	0.030 g
染料 D X - 5	0.010 g
染料 D X - 9	6.0m g
化合物 C p d X - I	0.020 g
化合物 C p d X - O	3.0m g
化合物 C p d X - P	5.0m g

【 0 2 8 8 】

第 1 1 層：中間層

黄色コロイド銀	銀量	3.0m g
ゼラチン		1.00 g
添加物 P X - 2		0.010 g
化合物 C p d X - A		0.030 g
化合物 C p d X - M		0.10 g
化合物 C p d X - O		2.0m g
紫外線吸収剤 U X - 1		0.010 g
紫外線吸収剤 U X - 2		0.010 g
紫外線吸収剤 U X - 5		5.0m g
高沸点有機溶媒 O i l X - 3		0.010 g

高沸点有機溶媒 O i l X - 6 0.10 g

【 0 2 8 9 】

第 1 2 層：低感度緑感性乳剤層

乳剤 G X	銀量	0.15 g
乳剤 H X	銀量	0.15 g
乳剤 I X	銀量	0.15 g
ゼラチン		1.00 g
カプラー C X - 4		0.060 g
カプラー C X - 5		0.10 g
化合物 C p d X - B		0.020 g
化合物 C p d X - G		2.5m g
化合物 C p d X - K		1.0m g
高沸点有機溶媒 O i l X - 2		0.010 g
高沸点有機溶媒 O i l X - 5		0.020 g

【 0 2 9 0 】

第 1 3 層：中感度緑感性乳剤層

乳剤 I X	銀量	0.10 g
乳剤 J X	銀量	0.20 g
ゼラチン		0.50 g
カプラー C X - 4		0.10 g
カプラー C X - 5		0.050 g
カプラー C X - 6		0.010 g
化合物 C p d X - B		0.020 g
化合物 C p d X - U		8.0m g
高沸点有機溶媒 O i l X - 2		0.010 g
高沸点有機溶媒 O i l X - 5		0.020 g
添加剤 P X - 1		0.010 g

【 0 2 9 1 】

第 1 4 層：高感度緑感性乳剤層

乳剤 J X	銀量	0.15 g
乳剤 K X	銀量	0.25 g
内部を被らせた臭化銀乳剤粒子 (立方体粒子、平均球相当直径 0.11 μ m)	銀量	5.0m g
ゼラチン		1.20 g
カプラー C X - 4		0.50 g
カプラー C X - 5		0.20 g
カプラー C X - 7		0.10 g
化合物 C p d X - B		0.030 g
化合物 C p d X - U		0.020
高沸点有機溶媒 O i l X - 5		0.15 g
添加剤 P X - 1		0.030 g

【 0 2 9 2 】

第 1 5 層：イエローフィルター層

黄色コロイド銀	銀量	2.0m g
ゼラチン		1.0 g
化合物 C p d X - C		0.010 g
化合物 C p d X - M		0.020 g
高沸点有機溶媒 O i l X - 1		0.020 g
高沸点有機溶媒 O i l X - 6		0.020 g
染料 E X - 2 の微結晶固体分散物		0.25 g

【 0 2 9 3 】

第 1 6 層：感光性乳剤層

乳剤 T X	銀量	0.15 g
ゼラチン		0.40 g
カプラー C X - 1		5.0m g
カプラー C X - 2		0.5m g
高沸点有機溶媒 O i l X - 5		2.0m g
化合物 C p d X - Q		0.20 g

染料 D X - 6	2.0m g
------------	--------

【 0 2 9 4 】

第 1 7 層：低感度青感性乳剤層

乳剤 L X	銀量	0.10 g
--------	----	--------

乳剤 M X	銀量	0.10 g
--------	----	--------

乳剤 N X	銀量	0.10 g
--------	----	--------

表面及び内部を被らせた臭化銀乳剤粒子	銀量	0.010 g
--------------------	----	---------

(立方体粒子、平均球相当直径 0. 1 1 μ m)

ゼラチン	0.80 g
------	--------

カプラー C X - 8	0.020 g
--------------	---------

カプラー C X - 9	0.020 g
--------------	---------

カプラー C X - 1 0	0.20 g
----------------	--------

化合物 C p d X - B	0.010 g
-----------------	---------

化合物 C p d X - I	8.0m g
-----------------	--------

化合物 C p d X - K	2.0m g
-----------------	--------

紫外線吸収剤 U X - 5	0.010 g
----------------	---------

添加剤 P X - 1	0.020 g
-------------	---------

【 0 2 9 5 】

第 1 8 層：中感度青感性乳剤層

乳剤 N X	銀量	0.20 g
--------	----	--------

乳剤 O X	銀量	0.20 g
--------	----	--------

ゼラチン	0.80 g
------	--------

カプラー C X - 8	0.030 g
--------------	---------

カプラー C X - 9	0.030 g
--------------	---------

カプラー C X - 1 0	0.30 g
----------------	--------

化合物 C p d X - B	0.015 g
-----------------	---------

化合物 C p d X - E	0.020 g
-----------------	---------

化合物 C p d X - N	2.0m g
-----------------	--------

化合物 C p d X - T	0.010 g
-----------------	---------

紫外線吸収剤 U X - 5 0.015 g

添加剤 P X - 1 0.030 g

【 0 2 9 6 】

第 1 9 層：高感度青感性乳剤層

乳剤 P X 銀量 0.20 g

乳剤 Q X 銀量 0.15 g

ゼラチン 2.00 g

カプラー C X - 8 0.10 g

カプラー C X - 9 0.15 g

カプラー C X - 1 0 1.10 g

カプラー C X - 3 0.010g

高沸点有機溶媒 O i l X - 5 0.020 g

化合物 C p d X - B 0.060 g

化合物 C p d X - D 3.0m g

化合物 C p d X - E 0.020 g

化合物 C p d X - F 0.020 g

化合物 C p d X - N 5.0m g

化合物 C p d X - T 0.070 g

紫外線吸収剤 U X - 5 0.060 g

添加剤 P X - 1 0.10 g

【 0 2 9 7 】

第 2 0 層：第 1 保護層

ゼラチン 0.70 g

紫外線吸収剤 U X - 1 0.020 g

紫外線吸収剤 U X - 5 0.030 g

紫外線吸収剤 U X - 2 0.10 g

化合物 C p d X - B 0.030 g

化合物 C p d X - O 5.0m g

化合物 C p d X - A 0.030 g

化合物 C p d X-H	0.20 g
染料 D X-1	2.0m g
染料 D X-2	3.0m g
染料 D X-3	2.0m g
高沸点有機溶媒 O i l X-2	0.020 g
高沸点有機溶媒 O i l X-3	0.030 g

【0298】

第21層：第2保護層

沃臭化銀乳剤粒子	銀量	0.10 g
(平均球相当直径0.06 μ m、沃化銀含有率 1モル%)		

ゼラチン	0.80 g
紫外線吸収剤 U X-2	0.030 g
紫外線吸収剤 U X-5	0.030 g
高沸点有機溶媒 O i l X-2	0.010 g

【0299】

第22層：第3保護層

ゼラチン	1.00 g
ポリメチルメタクリレート (平均粒径1.5 μ m)	0.10 g
メチルメタクリレートとメタクリル酸の6:4の共重合体 (平均粒径1.5 μ)	0.15 g
シリコーンオイル S O X-1	0.20 g
界面活性剤 W X-1	0.010 g
界面活性剤 W X-2	0.040 g

【0300】

また、すべての乳剤層には上記組成物の他に添加剤 F X-1 ~ F X-9 を添加した。さらに各層には上記組成物の他にゼラチン硬化剤 H X-1 及び塗布用、乳化用界面活性剤 W X-2、W X-3、W X-4 を添加した。

更に防腐、防黴剤としてフェノール、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オ

ン、2-フェノキシエタノール、フェネチルアルコール、p-安息香酸ブチルエステルを添加した。

【0 3 0 1】

以上のように作成した試料C 1 0 1の乾燥状態での塗布膜厚は25.8 μ m、温度25℃で蒸留水で膨潤させた場合の膨潤率は、1.78倍であった。

【0 3 0 2】

【表 9-1】

表 9. ハロゲン化銀乳剤 A X ~ U X の構成

乳剤	特徴	試料 C101 に用いた沃臭化銀乳剤					その他の特徴				
		球相当平均 粒子直径 (μm)	変動係数 (%)	平均沃化銀 含有率 (%)	ハロゲン化銀 粒子のハロゲ ン組成構造	粒子表面の 平均沃化銀 含有率 (%)	①	②	③	④	⑤
A X	単分散 14 面体粒子	0. 18	10	3. 5	3 重構造	2. 5	○	○		○	
B X	単分散 (111) 平板状粒子 平均アスペクト比 3. 0	0. 20	10	2. 5	4 重構造	2. 5			○		○
C X	単分散 (111) 平板状粒子 平均アスペクト比 4. 5	0. 32	11	1. 8	3 重構造	0. 1		○		○	○
D X	単分散 (111) 平板状粒子 平均アスペクト比 6. 0	0. 32	21	4. 8	3 重構造	2. 0		○		○	○
E X	単分散 (111) 平板状粒子 平均アスペクト比 6. 0	0. 48	12	0	4 重構造	1. 3		○			
F X	単分散 (111) 平板状粒子 平均アスペクト比 8. 0	0. 65	12	1. 6	3 重構造	0. 6		○	○		○
G X	単分散立方体粒子	0. 14	9	3. 5	4 重構造	0. 3	○		○	○	
H X	単分散立方体粒子	0. 22	12	1. 9	4 重構造	0. 7		○			○
I X	単分散 (111) 平板状粒子 平均アスペクト比 4. 0	0. 35	12	3. 5	5 重構造	1. 5	○	○		○	○
J X	単分散 (111) 平板状粒子 平均アスペクト比 7. 0	0. 40	21	2. 0	4 重構造	2. 2		○		○	○
K X	単分散 (111) 平板状粒子 平均アスペクト比 8. 5	0. 65	13	1. 7	3 重構造	1. 3	○	○	○		○
L X	単分散 14 面体粒子	0. 30	9	7. 5	3 重構造	0. 8			○		○

【0303】

【表 9 - 2】

表 9 の続き

乳剤	特徴	試験 C101 に用いた沃農化銀乳剤					その他の特徴				
		球相当平均 粒子直径 (μm)	変動係数 (%)	平均沃化銀 含有率 (%)	沃化銀 粒子の平均 組成構造	粒子表面の 平均沃化銀 含有率 (%)	①	②	③	④	⑤
MX	単分散 14 面体粒子	0.30	9	7.5	3 重構造	2.5		○		○	
NX	単分散 (111) 平板状粒子 平均アスペクト比 3.0	0.35	13	2.1	5 重構造	4.0	○	○	○		
OX	単分散 (111) 平板状粒子 平均アスペクト比 5.0	0.45	9	2.5	4 重構造	1.0		○	○	○	○
PX	単分散 (111) 平板状粒子 平均アスペクト比 9.0	0.70	21	2.8	3 重構造	0.5	○	○			○
QX	単分散 (111) 平板状粒子 平均アスペクト比 9.0	0.85	8	1.0	4 重構造	0.5	○	○			○
RX	単分散 (111) 平板状粒子 平均アスペクト比 5.0	0.40	15	8.0	4 重構造	4.0	○	○			○
SX	単分散 (111) 平板状粒子 平均アスペクト比 4.0	0.70	13	12.5	4 重構造	3.0		○	○		○
TX	単分散 (111) 平板状粒子 平均アスペクト比 4.0	0.45	13	10.5	4 重構造	2.8	○	○			○
UX	単分散 (111) 平板状粒子 平均アスペクト比 4.0	0.55	15	12.5	3 重構造	1.5		○	○		○

(その他の特徴)

- ①: 粒子形成中に還元増感剤を添加した。
 ②: 後熟薬品としてセレン増感剤を使用した。
 ③: 粒子形成中にロジウム塩を添加した。
 ④: 後熟した後に、その時点での乳剤粒子に対し銀モル比で 10% の硝酸銀およびそれと等モルの臭化カリウムを添加してシエル付けた。
 ⑤: 1 粒子当たり平均 10 本以上の転位線が存在することを透過型電子顕微鏡で観察した。

なお、全ての感光性乳剤は、チオ硫酸ナトリウム、チオシアン酸カリウム、塩化金酸ナトリウムを用いて後熟した。
 また粒子形成中にイリジウム塩を適宜添加した。
 また、乳剤 BX, CX, EX, HX, JX, NX, QX, RX, SX, TX には、乳剤調製時にゼラチンのアミノ基の一部をフタル酸アミドとした化学修飾ゼラチンを添加した。

【0304】

【表 10-1】

表 10. 乳剤 A X ~ P X の分光増感

乳剤	添加した増感色素	ハロゲン化銀 1 mol あたりの添加量 (g)	増感色素添加時期
A X	S X - 1	0.75	後熟した後
	S X - 2	0.15	後熟する前
	S X - 3	0.10	"
B X	S X - 1	0.60	後熟する前
	S X - 2	0.30	"
	S X - 3	0.05	"
C X	S X - 1	0.60	後熟する前
	S X - 2	0.20	"
	S X - 3	0.07	"
D X	S X - 1	0.70	後熟した後
	S X - 2	0.15	"
	S X - 3	0.10	後熟する前
E X	S X - 1	0.75	後熟する前
	S X - 2	0.30	"
	S X - 3	0.15	"
F X	S X - 1	0.90	後熟する前
	S X - 2	0.30	"
	S X - 3	0.15	"
G X	S X - 4	0.65	後熟した後
	S X - 5	0.10	"
H X	S X - 4	0.60	後熟する前
	S X - 5	0.10	後熟した後
I X	S X - 4	0.70	後熟する前
	S X - 5	0.10	"

【0305】

【表 10-2】

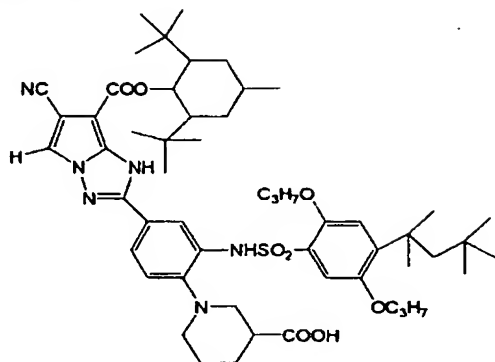
表 10 つづき

乳剤	添加した増感色素	ハロゲン化銀 1 mol あたりの添加量 (g)	増感色素添加時期
J X	S X-4	0.70	後熟する前
	S X-5	0.10	後熟した後
	S X-6	0.08	"
K X	S X-4	0.70	後熟する前
	S X-5	0.15	"
	S X-6	0.10	"
L X、M X	S X-6	0.10	後熟した後
	S X-7	0.10	"
	S X-8	0.50	"
N X	S X-6	0.10	後熟した後
	S X-7	0.15	"
	S X-8	0.55	"
O X	S X-7	0.20	後熟した後
	S X-8	0.65	"
P X	S X-6	0.06	後熟した後
	S X-7	0.15	"
	S X-8	0.70	"
Q X	S X-6	0.05	後熟する前
	S X-7	0.15	"
	S X-8	0.80	"
R X	S X-4	0.40	後熟した後
	S X-6	0.30	"
S X	S X-4	0.40	後熟した後
	S X-6	0.30	後熟する前
T X	S X-7	0.05	後熟する前
	S X-8	0.60	"
U X	S X-1	0.60	後熟する前
	S X-3	0.30	"

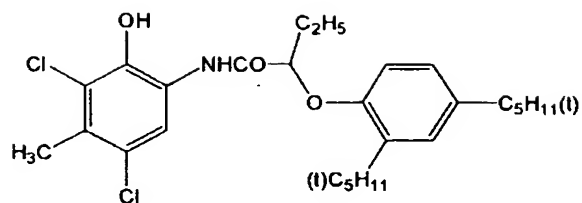
【0306】

【化 6 6】

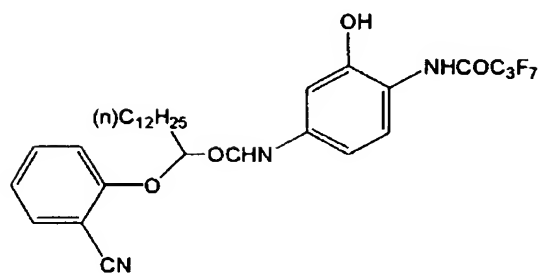
CX-1



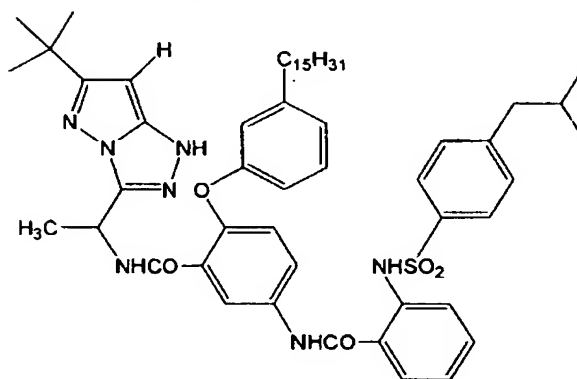
CX-2



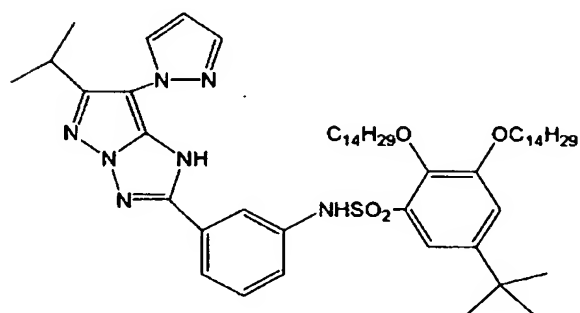
CX-3



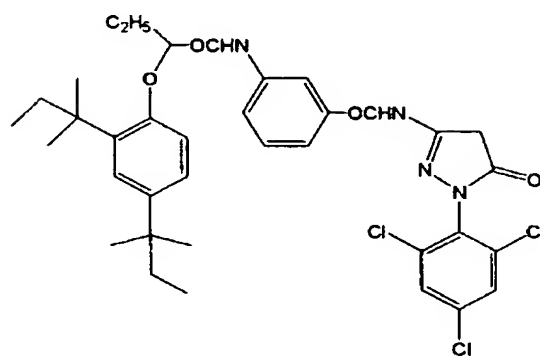
CX-4



CX-5



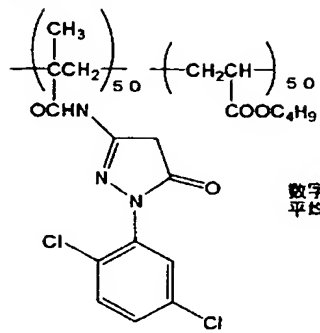
CX-6



【0307】

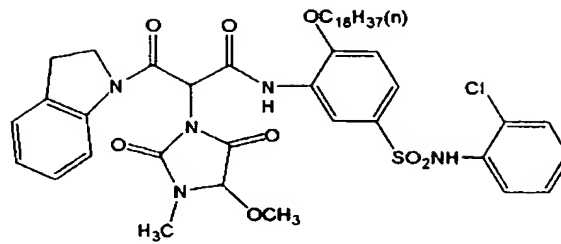
【化 6 7】

CX-7

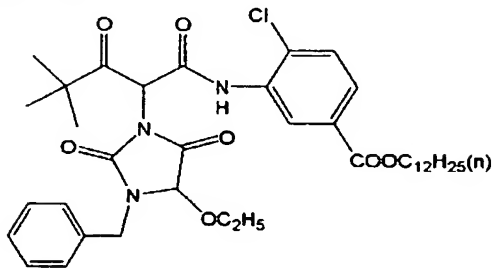


数字は質量%
平均分子量：約25,000

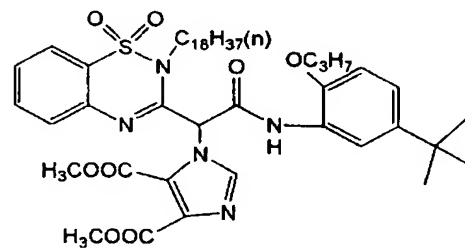
CX-8



C X - 9



CX-10



【0 3 0 8】

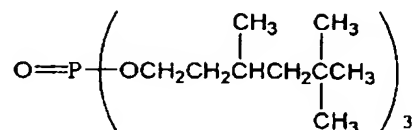
【化 68】

0iIX-1 リン酸トリ-n-ヘキシル

0iIX-2 リン酸トリクレジル

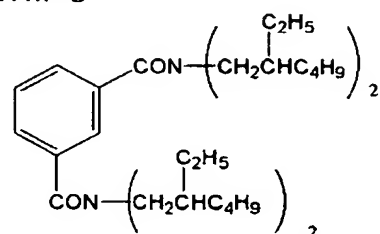
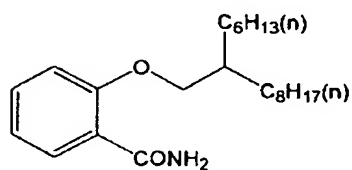
0iIX-3

0iIX-4 リン酸トリシクロヘキシル



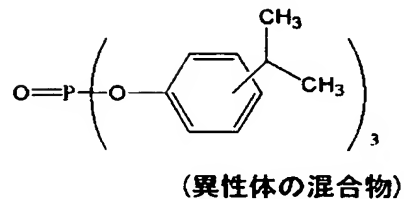
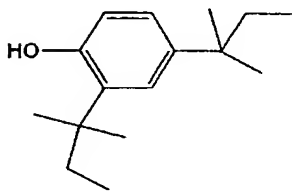
0iIX-5

0iIX-6

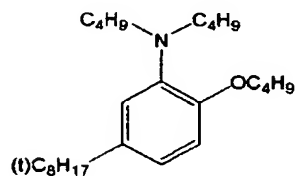


0iIX-7

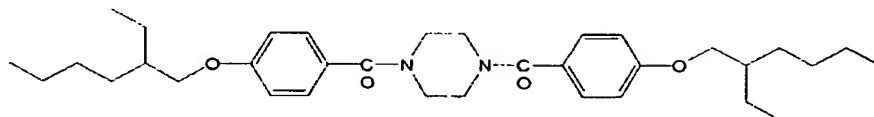
0iIX-8



0iIX-9



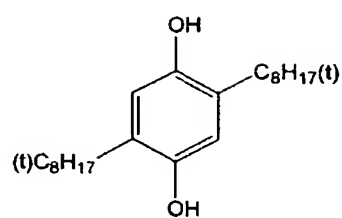
0iIX-10



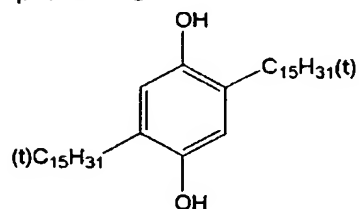
【0309】

【化 6 9】

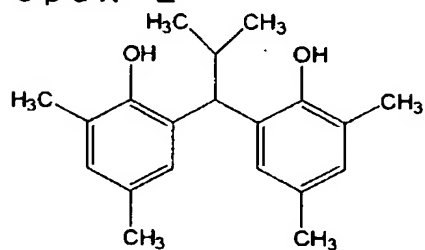
C p d X - A



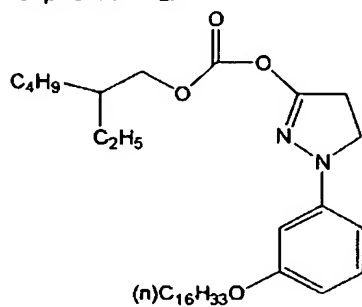
C p d X - C



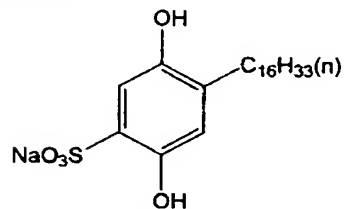
C p d X - E



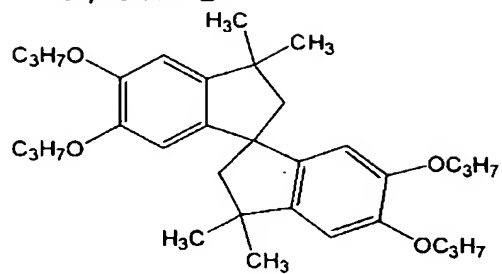
C p d X - G



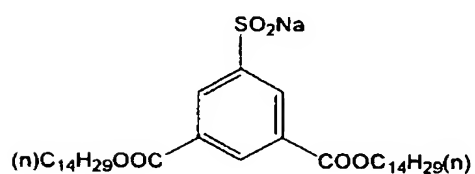
C p d X - I



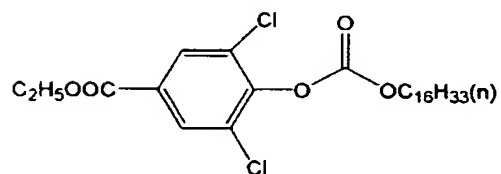
C p d X - B



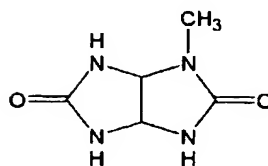
C p d X - D



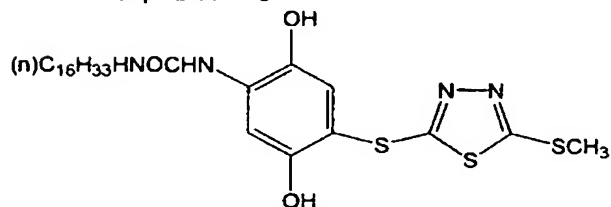
C p d X - F



C p d X - H



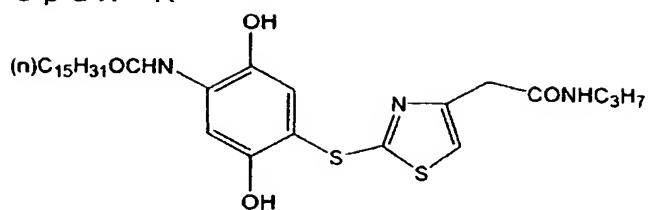
C p d X - J



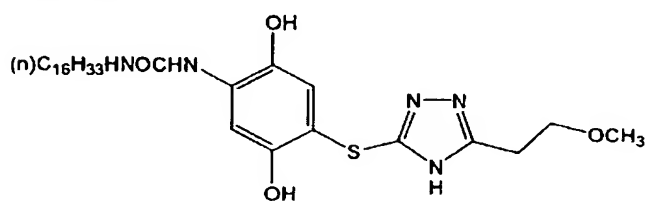
【0310】

【化 70】

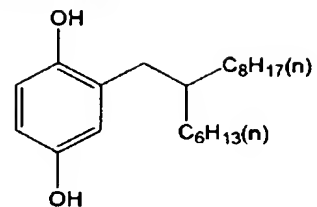
C p d X - K



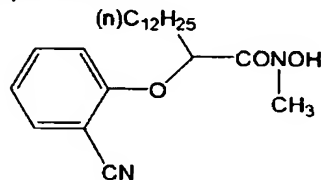
C p d X - L



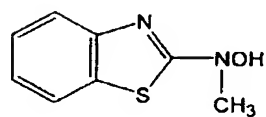
C p d X - M



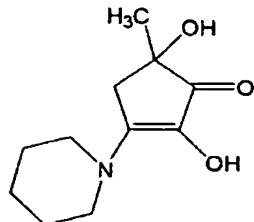
C p d X - N



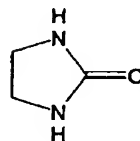
C p d X - O



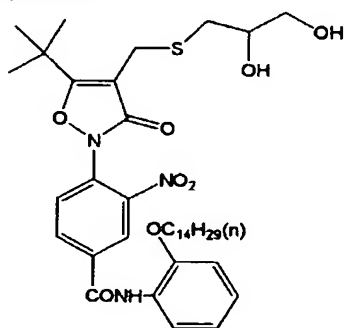
C p d X - P



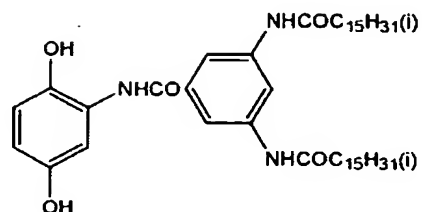
C p d X - Q



C p d X - R



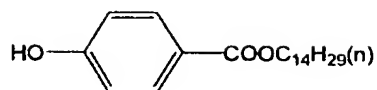
C p d X - S



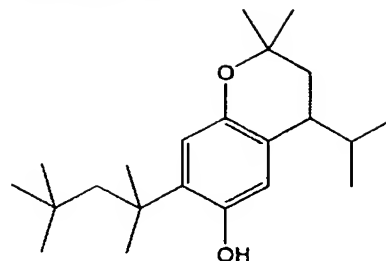
【0311】

【化 7 1】

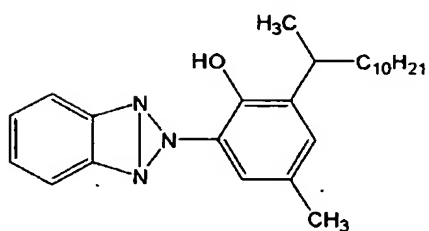
C p d X - T



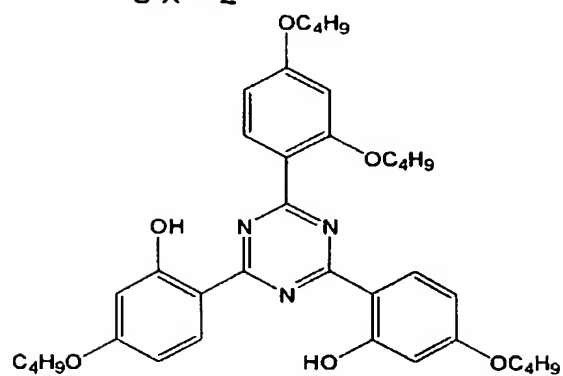
C p d X - U



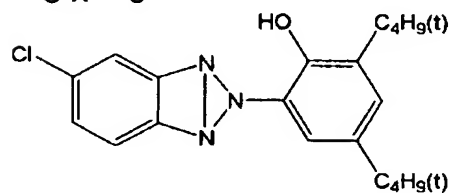
U X - 1



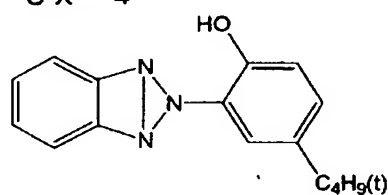
U X - 2



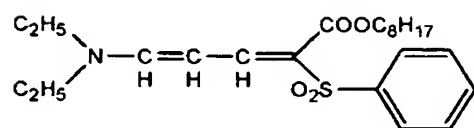
U X - 3



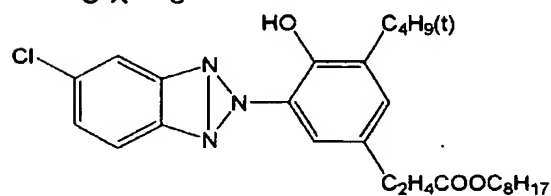
U X - 4



U X - 5



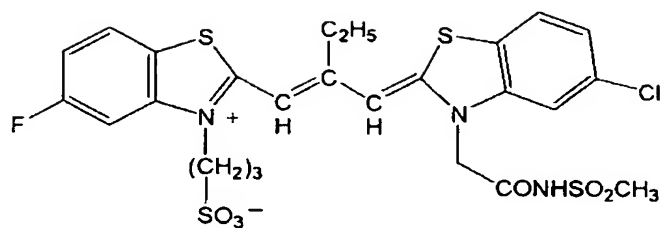
U X - 6



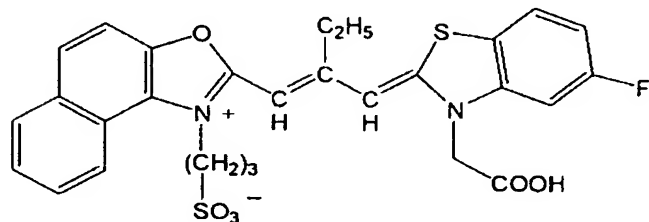
【0 3 1 2】

【化 7 2】

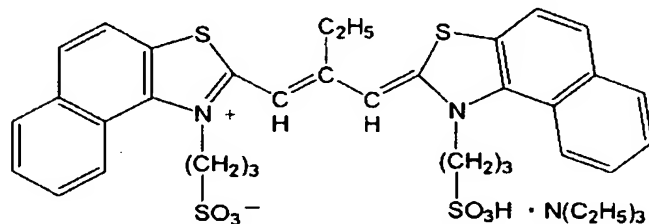
S X - 1



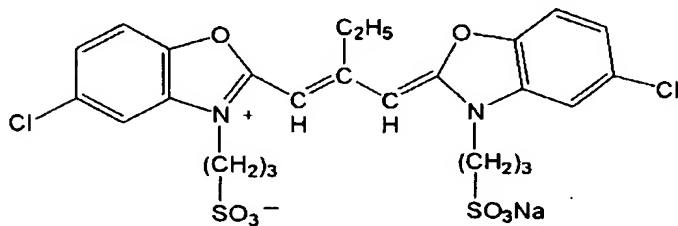
S X - 2



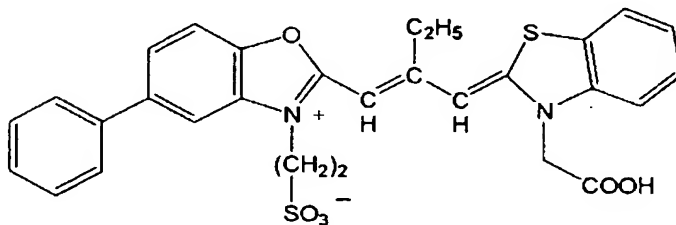
S X - 3



S X - 4

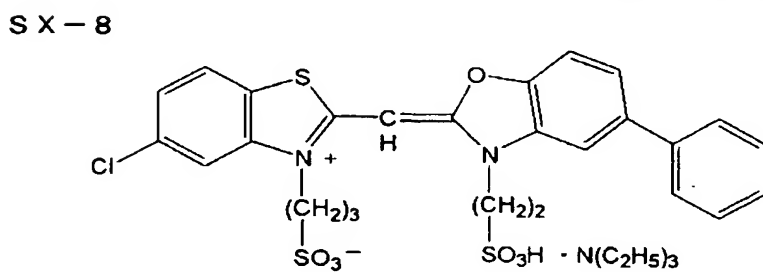
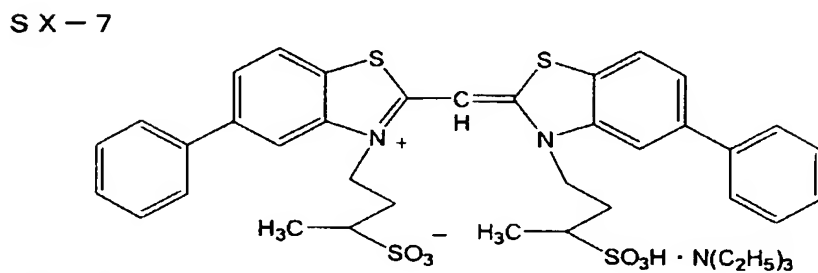
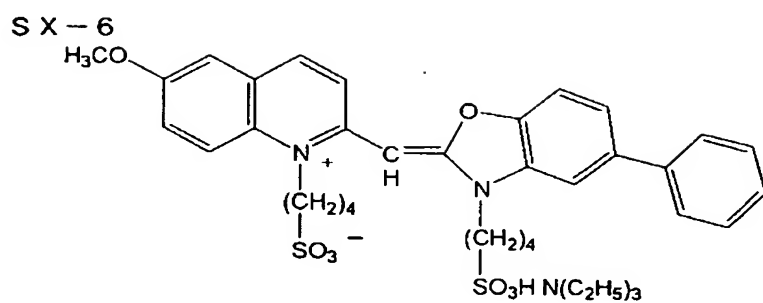


S X - 5



【0 3 1 3】

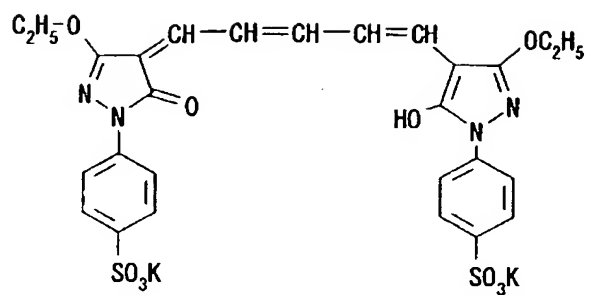
【化 7 3】



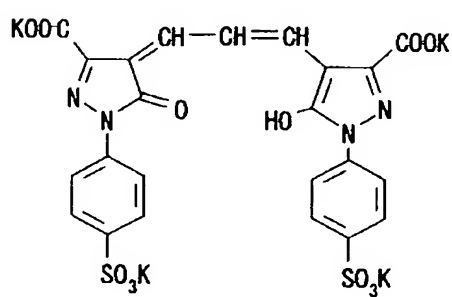
【 0 3 1 4 】

【化 7 4】

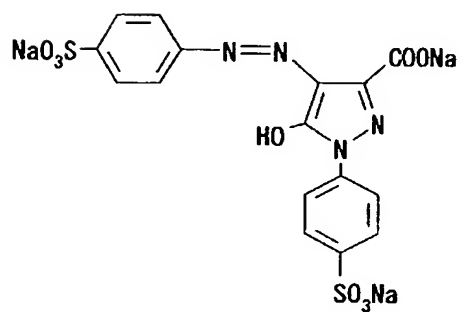
DX-1



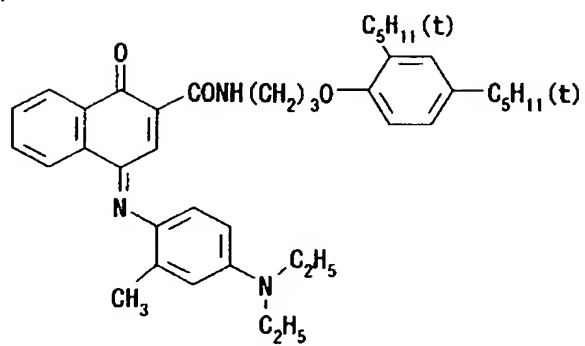
DX-2



DX-3



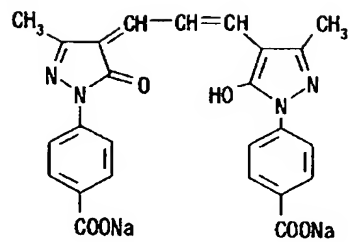
DX-4



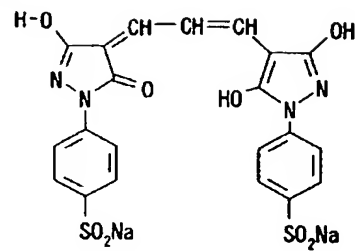
【0315】

【化 75】

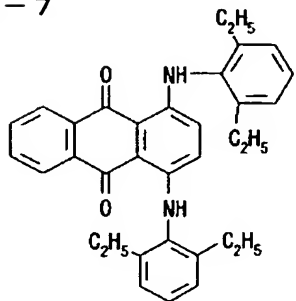
DX-5



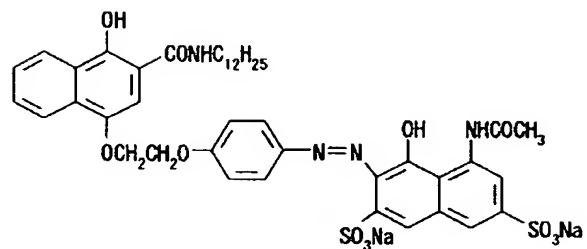
DX-6



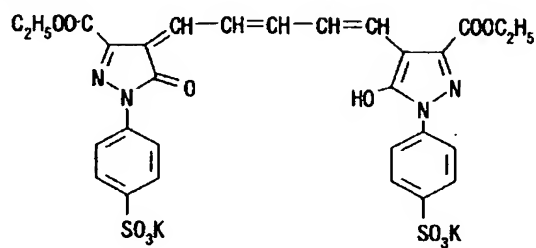
DX-7



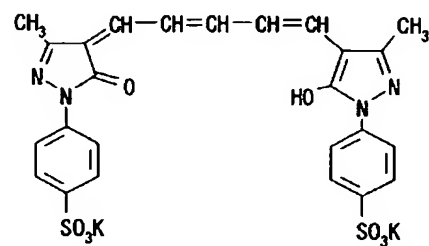
DX-8



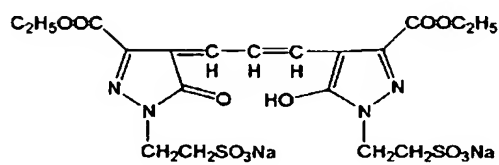
DX-9



DX-10



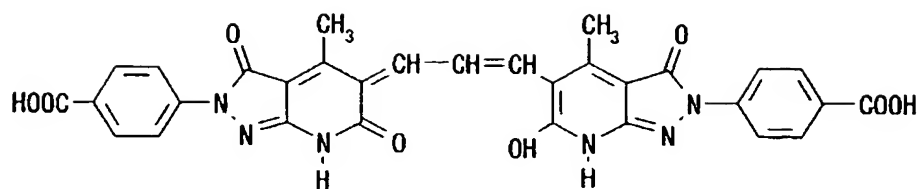
DX-11



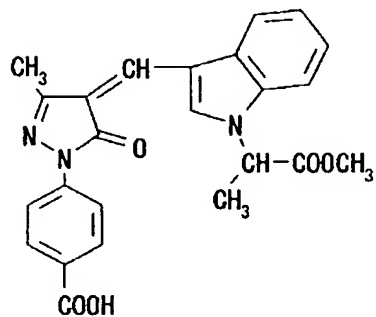
【0316】

【化 76】

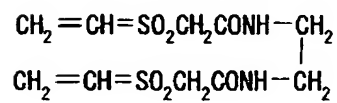
EX-1



EX-2



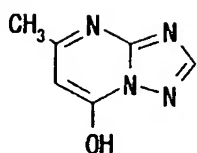
HX-1



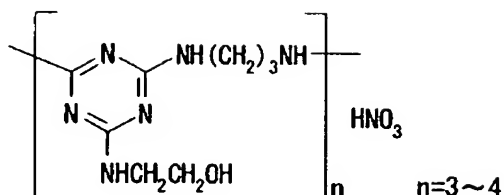
【0317】

【化 78】

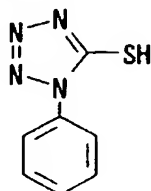
FX-1



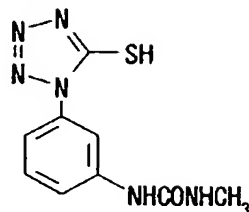
FX-2



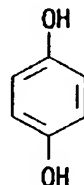
FX-3



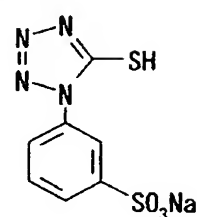
FX-4



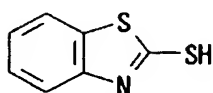
FX-5



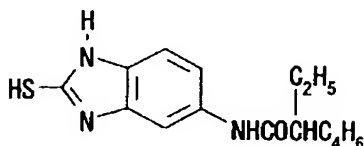
FX-6



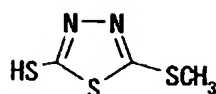
FX-7



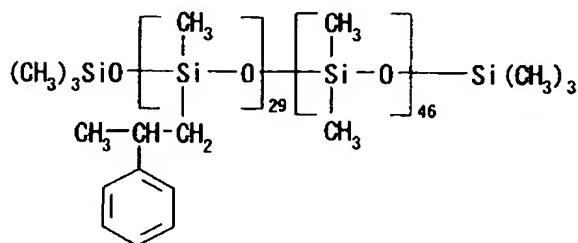
FX-8



FX-9



SOX-1



【0319】

有機固体分散染料の分散物の調製

(染料 EX-1 の微結晶固体分散物の調製)

染料 EX-1 のウェットケーキ (EX-1 の正味量として 270 g) に BASF 社製 Pluronic F88 (エチレンオキシド-プロピレンオキシド ブロック共重合体) 100 g および水を加えて攪拌し 4000 g とした。次に、アイメックス (株) 製 ウルトラビスコミル (UVM-2) に平均粒径 0.5 μm のジルコニアビーズを 1700 mL 充填し、スラリーを通して周速約 10 m/sec、吐出量 0.5 L/m

inで2時間粉碎した。ビーズを濾過して除き、水を加えて染料濃度3%に希釈した後、安定化のために90℃で10時間加熱した。得られた染料微粒子の平均粒径は $0.30\mu\text{m}$ であり、粒径の分布の広さ（粒径標準偏差 $\times 100$ /平均粒径）は20%であった。

【0320】

（染料EX-2の微結晶固体分散物の調製）

水を30質量%含むEX-2のウェットケーキ1400gに水及びWX-4を270g加えて攪拌し、E-2濃度40質量%のスラリーとした。次に分碎機、アイメックス（株）製ウルトラビスコミル（UVM-2）に平均粒径 0.5mm のジルコニアビーズを1700mL充填し、スラリーを通して周速約 10m/sec 、吐出量 0.5L/min で8時間粉碎した。これをイオン交換水で、20質量%に希釈し、染料EX-2の微結晶固体分散物を得た。平均粒子サイズは、 $0.15\mu\text{m}$ であった。

【0321】

この試料C101をオリジナル用感光材料として撮影し、試料B103、B106を複製用感光材料として実施例1と同様な評価を行った。

【0322】

この方法における複製においても実施例-1同様、本発明において良好な結果が得られた。

【0323】

【発明の効果】

本発明により、彩度および階調再現性が向上した複製カラー画像を得ることができた。

【書類名】 要約書

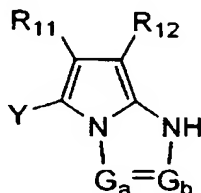
【要約】

【課題】 彩度が向上し、階調再現性が向上した複製カラー画像が得られるカラー画像形成方法を提供すること。

【解決手段】 オリジナル画像を形成し、形成したオリジナル画像を透過又は反射支持体上に青感性、緑感性及び赤感性のハロゲン化銀乳剤層を各々1層以上有するカラー感光材料に複製するカラー画像形成方法において、形成したオリジナル画像が下記一般式(CC-1)で表されるシアンプラーから形成された色素を含み、複製に用いるカラー感光材料の赤感性乳剤層に関し、各濃度における分光感度分布の最高感度波長 $\lambda_{\max}(D)$ が、 $630\text{nm} \leq \lambda_{\max}(D) \leq 670\text{nm}$ である方法 {式中、 G_a は $-\text{C}(\text{R}_{13})=$ 又は $-\text{N}=$ を表し、 G_a が $-\text{N}=$ を表すとき G_b は $-\text{C}(\text{R}_{13})=$ を表し、 G_a が $-\text{C}(\text{R}_{13})=$ を表すとき G_b は $-\text{N}=$ を表す。 R_{11} 及び R_{12} は各々 σ_p 値が0.20～1.0の電子吸引性基を表す。 R_{13} は置換基を表す。 Y は水素原子又は芳香族第1級アミンカラー現像主薬の酸化体とのカップリング反応により離脱可能な基を表す。}

【化1】

一般式 (CC-1)



【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 5 1 7 3 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社